Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

540.5
F.O
N.S.V. 18

CHEMISTRY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie

herausgegeben von

Prof. Dr. A. Eucken
in Breslau

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY-CHEMISTRY

Achtzehnter Band
1924/26

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1926

Digitized by Google

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY-CHEMISTRY

Alle Rechte vorbehalten

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

540.5
FO
v.18
UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY-CHEMISTRY

Inhaltsverzeichnis

der im Band XVIII (1924/26) der „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie" erschienenen Berichte

		Seite
Heft 1:	Hüttig, Gustav, F., Dr. Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren. Mit 1 Tafel	1
Heft 2:	v. Auwers, K. Über die Bildung von Chinon-imiden und Phenoxazonen aus o-Amino-phenolen	33
Heft 3:	Thiel, A., A. Dassler und F. Wülfken. Über Azo-Indikatoren vom Typus des Methylgelb, Methylorange und Methylrot. Mit 21 Textfiguren	79
Heft 4:	Berl, E. und A. Braune. Über die Darstellung von Natriumcyanid aus Luftstickstoff, Soda und Kohle. Mit 5 Textfiguren	199
Heft 5:	Wigand, Albert, Dr. Luftelektrische Untersuchungen bei Flugzeugaufstiegen. Mit 11 Textfiguren	235
Heft 6:	Compton, K. T. und Mohler, F. L. (übersetzt von Suhrmann, Rudolf, Dr.). Ionisierungs- und Anregungsspannungen. Mit zahlreichen Figuren	287
Heft 7:	Jaquet, Emanuel. Theorie der Adsorption von Gasen. Mit zahlreichen Textfiguren	435
Heft 8:	Ewald, P. P. Die Reflexion und Brechung des Lichts als Problem der Elektronentheorie. Mit 5 Textfiguren	491
Heft 9:	Eisenlohr, Fritz, Dr. Der molekulare Brechungskoeffizient in der Reihe der Polymethylenverbindungen	519
Heft 10:	Ulich, Hermann. Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen. Mit 2 Textfiguren	567
Heft 11:	Thon, Nathaniel. Die Chlorknallgasreaktion. Mit 9 Textfiguren	623
Heft 12:	Friederich, Ernst, Dr. Über die Härte anorganischer Verbindungen und die der Elemente. Mit 4 Textfiguren	713

634162
Digitized by Google

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie
herausgegeben von **Professor Dr. A. Eucken, Breslau**

Band 18 Heft 1

Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren

Von

Professor Dr. Gustav F. Hüttig

Mit einer Tafel

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1924

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1924, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung 5

Übersicht über die Erscheinungstypen und deren Einordnung in die drei Gruppen A, B und C 7

Über die Konstitution der weißen Wolframsäuren (α- und β-), des Uranoktoxyds (U_3O_8), des Lithiumhydrids und der Hexamminmagnesiumhalogenide (= Vertreter der als Gruppe C zusammengefaßten Systeme). 11

Versuch zur Aufstellung einer osmotischen Theorie für in festen Gittergerüsten frei bewegliche Atome bzw. Atomgruppen und deren Prüfung an den als Gruppe C zusammengefaßten Systemen 16

Über die Konstitution der als Gruppe B zusammengefaßten Systeme 30

Digitized by Google

Digitized by Google

Einleitung

Die Vorstellung, daß die einzelnen molekularen, bzw. atomaren, bzw. ionisierten Bausteine eines Kristalls außer der schwingenden Bewegung auch dauernde Ortsveränderungen innerhalb des Kristalls auszuführen vermögen, hat sich bereits auf einigen Gebieten als zweckmäßig erwiesen. Außer bei einigen kristallisierenden Stoffen, bei denen eine Ortsveränderung ihrer Bausteine im wesentlichen als ein Übergang aus einer Gleichgewichtslage in die nächst benachbarte angesehen wird[1]), hat man auch Stoffe kennen gelernt, bei denen eine teilweise oder vollständige freie Beweglichkeit (etwa nach Art der Moleküle innerhalb einer Flüssigkeit) der einen Komponente des Systems innerhalb des von den anderen Komponenten gebildeten starren Kristallgitters angenommen wird. Es sind dies vor allem die Gruppe der Zeolithe[2]) und einige Ammoniakate der Magnesiumhalogenide[3]). — Ein hier benachbartes Gebiet ist durch die gallertartigen Systeme der Kolloidchemie gegeben, bei denen die molekularen Bestandteile zu mindestens einer Komponente freie Beweglichkeit besitzen und man bis jetzt vielfach nicht in der Lage ist, festzustellen, ob es hierbei bis zu einer feinsten Durchtränkung des Kristallgitters der einen Komponente durch die Moleküle der anderen Komponente kommt; im allgemeinen wird dieser Extremfall in bezug auf Mischungsfeinheit verneint[4]). — Eine gegenseitige Durchwanderung beider Komponenten muß (zumindest bis zum Eintritt des Gleichgewichtes) bei der Bildung von Mischkristallen

---

[1]) S. diesbezügl. den von A. H. Braune auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft, Hannover 1923, gehaltenen zusammenfassenden Vortrag, dessen Veröffentlichung in der Z. f. phys. Chem. (Nernstband) zu erwarten ist. — Über die Erscheinungen der Diffusion in binären Legierungen und das durch diese Erscheinungen bedingte elektrochemische Verhalten. s. G. Tammann, ZS. f. Elektroch., Bd. 28 (1922), p. 36.

[2]) S. z. B. K. H. Scheumann, Mitt. a. d. Inst. f. Min. u. Petrogr. d. Univ. Leipzig, Nr. 140. S.-Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl., 1921, Bd. 73, daselbst auch die gesamte einschlägige Literatur.

[3]) W. Biltz und G. F. Hüttig, ZS. f. anorg. Ch., Bd. 119 (1921), p. 120f. Über den Begriff und die Namengebung: „Verbindungen mit vagabundierenden Bestandteilen", vergl. W. Biltz, ZS. f. anorg. Chem., Bd. 133 (1924), p. 315. Der Ausdruck wurde in Anlehnung an die günstige Bezeichnung der Elektrotechnik für nicht an definierte Leiter gebundene, vagabundierende elektrische Ströme gewählt.

[4]) S. diesbezüglich R. Zsigmondy, Kolloidchemie. 4. Aufl. Leipzig (1922), vor allem S. 103—141, oder die einschlägigen Kapitel in den Kolloidchemischen Lehrbüchern von H. Freundlich, „Kapillarchemie", 2. Aufl., Leipzig (1922) oder das Lehrbuch der Kolloidchemie von Wo. Ostwald.

Digitized by Google

angenommen werden. Insbesondere ist hier auch die bei den Mischkristallen beobachtbare Erscheinung zu nennen, die darin besteht, daß bei dem Entfernen der einen Komponente — etwa durch Verdampfen an der Oberfläche — die zurückbleibende feste Phase sich infolge gegenseitiger Durchwanderung der beiden Komponenten immer wieder zu einem einheitlichen homogenen Stoff umwandelt[1]).

Aber abgesehen von solchen auf gesicherter experimenteller Basis gegründeten Anschauungen führen auch molekularkinetische Vorstellungen zu dem Schluß, daß zwischen den binären homogenen flüssigen Mischungen einerseits, (bei denen also alle Moleküle gegeneinander vollkommen frei beweglich sind) und den starren Systemen andererseits, (bei denen also die Bausteine beider Komponenten an bestimmte Gitterpunkte gebunden sind), auch zwischen diesen beiden Extremfällen liegende Systeme nicht nur möglich, sondern wahrscheinlich sind. Ein ausgezeichneter Fall eines solchen Überganges wäre der, daß die Bausteine der einen Komponente an bestimmte Gitterpunkte gebunden sind, während die andere Komponente zwischen diesem Gittergerüst frei beweglich ist und demzufolge auch das Bestreben haben muß, sich stets über das ganze Gitter zu verteilen. In einem solchen Fall kann natürlich die Menge der im Gittergerüst wandernden Komponente stetig veränderlich sein, so daß man es also hier keinesfalls mit stöchiometrischen Mischungsverhältnissen zu tun hat; es sei denn vielleicht, daß man sich auf die Betrachtung der maximalen Aufnahmefähigkeit des Gittergerüstes in bezug auf die andere in demselben wandernde Komponente beschränkt. — Dem Bestreben der frei beweglichen Komponente, sich stets über das ganze Gitter zu verteilen, muß ein osmotischer (= Diffusions-) Druck entsprechen[2]).

Die vorliegende Abhandlung macht es sich zur Aufgabe, ein über Gleichgewichtsmessungen an heterogenen Systemen vorhandenes experimentelles Material zu sammeln und zu sichten, aus welchem ein Rückschluß auf die Existenz zweikomponentaler Stoffe gezogen werden kann, bei denen im wesentlichen eine freie Beweglichkeit der Moleküle der einen Komponente innerhalb des starren Gittergerüstes der zweiten Komponente angenommen werden muß. Es sind vor allem die charakteristischen, zuverlässig und

---

[1]) S. z. B. u. a. die Kobalt-(2)-jodid-Ammoniakate von W. Biltz und B. Fetkenheuer, ZS. f. anorg. Ch., Bd. 89 (1914), p. 117. — In den Veröffentlichungen von W. Biltz und seiner Schule findet sich zu diesen Fragen ein umfangreiches Tatsachenmaterial vor. Eine Zusammenstellung dieser Veröffentlichungen ZS. f. anorg. Ch., Bd. 130 (1923), p. 93 bis 94 (Fußnote).

[2]) Schon van't Hoff spricht (ZS. f. phys. Ch., Bd. 5, [1890], p. 322) von einem osmotischen Druck von in fester Lösung befindlichen Substanzen, welcher dem der flüssigen Lösungen analog ist und sogar den gleichen Gesetzen gehorcht.

Digitized by Google

hinreichend vollständig untersuchten und womöglich durch Röntgenaufnahmen ergänzten Fälle in Betracht gezogen; hierbei werden auch vielfach bisher nicht veröffentlichte Experimente zu behandeln sein. Die gesammelten Beispiele werden nach Typen geordnet, für deren molekulare Natur zunächst eine qualitative Erklärung zu geben versucht wird. Schließlich sind die für die Veränderlichen dieser Systeme gültigen zahlenmäßigen Beziehungen angegeben, deren Ableitung aus den allgemeinen osmotischen Gesetzen versucht wird. Eine wesentliche Absicht dieser Abhandlung ist es (ganz unabhängig von bestimmten Vorstellungen) die sehr allgemeine Verbreitung solcher Erscheinungen zu zeigen.

Übersicht über die Erscheinungstypen

In einem aus den beiden Komponenten a und b bestehenden, auch kondensierte Phasen enthaltenden System möge nur die eine Komponente (b) in der Dampfphase mit einem experimentell nachweisbaren Druck enthalten sein, so daß sich bei einer bestimmten Temperatur (= t = „Zersetzungstemperatur") ein bestimmter Gleichgewichts-Dampfdruck der Komponente b (= p = „Zersetzungsdruck") einstellen muß. Ein Absaugen von Dampf aus der Dampfphase unter sonst unveränderten Umständen wird im allgemeinen ein Abdissoziieren der Komponente b aus der kondensierten Form in die Dampfphase zur Folge haben, wodurch das Molverhältnis der beiden Komponenten im Bodenkörper = (Anzahl Mole des Stoffes b) : (Anzahl Mole des Stoffes a) = n verringert wird. Ein solches stetiges Entfernen der verdampfbaren Komponente b aus dem Bodenkörper kann entweder bei konstant gehaltener Temperatur (isotherm) oder bei konstant gehaltenem Druck (isobar) durch allmähliche Temperatursteigerung erfolgen. Wichtig ist hierbei in jedem Fall zu wissen, in welcher Weise sich die zusammengehörigen Werte von Zersetzungsdruck und Zersetzungstemperatur mit einer Veränderung der Gesamtzusammensetzung des Bodenkörpers (gegeben durch den Zahlenwert von n) ebenfalls verändern. Hierbei ist es prinzipiell gleichgültig, ob diese zusammengehörigen Werte experimentell durch isobare oder isotherme Verdampfung der Komponente b erhalten wurden. Von der genaueren Kenntnis dieser Zusammengehörigkeiten von n, p und t in einer möglichst großen Zahl auch anderweitig gut untersuchter Systeme, erhoffen wir einen Rückschluß auf die innere Natur des uns letzten Endes hier ausschließlich interessierenden festen Bodenkörpers erhalten zu können.

Digitized by Google

Solche Gleichgewichtsmessungen sind namentlich im letzten Jahrzehnt[1]) in verhältnismäßig großer Menge und Genauigkeit ausgeführt worden.

Tafel I gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Erscheinungstypen in graphischer Darstellung. Schon nach den rein geometrischen Formen dieser Diagramme (treppenförmig, Kurven mit und ohne Wendepunkt) lassen sie sich unschwer in drei Gruppen einordnen, die in der Figur als Gruppe A, B und C in verschiedene Reihen geschieden sind.

Nachfolgend sind die Literaturangaben, wo Einzelheiten über die herangezogenen Beispiele sowie die Versuchsanordnungen eingesehen werden können.

Gruppe A:

1. und **2.** $H_2O/LiCl$ und H_2O/LiJ: G. F. Hüttig und F. Reuscher, Studien zur Chemie des Lithiums I. „Über die Hydrate des Lithiumchlorids und Lithiumbromids". — G. F. Hüttig und F. Pohle, Studium zur Chemie des Lithiums II. „Über die Hydrate des Lithiumjodids." — Die Veröffentlichungen sind in der ZS. f. anorg. Ch. geplant. S. a. F. Reuscher, Dissertation, Jena 1923. — Daselbst auch Angaben über die in diese Gruppe gehörenden Lithiumbromid-Hydrate. Auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials ist zu vermuten, daß die im Wernerschen Sinne als einfache Aquosalze zu bezeichnenden Verbindungen sehr häufig in die Gruppe A gehören. Das säure- und basenbildende Wasser scheint hingegen öfter zu Verbindungen zu führen, die in Gruppe B eingeordnet werden müssen.

3. $H_2O/CaSO_4$, Jung, Dissertation, Jena 1924. $CaSO_4$ mit einem Gehalt von 0 bis 0,5 H_2O verhält sich wie ein zur Gruppe B gehörendes System.

4. H_2O/MoO_3, gealtert, G. F. Hüttig u. B. Kurre (ZS. f. anorg. Ch. Bd. 126 [1923], p. 168 [Tabelle 1], p. 169 [Fig. 1]).

5. NH_3/SrJ_2, G. F. Hüttig (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 124 [1922], p. 322). Daselbst auch die übrigen NH_3/Sr-halogenid-Systeme. — Zustandsdiagramme der Metallhalogenid-Ammoniakate sind von W. Biltz und seinen Schülern in großer Vollständigkeit aufgenommen worden. Siehe diesbezüglich die bereits erwähnte Literaturzusammenstellung, (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 130 [1923], p. 93—94 [Fußnote]).

6. NH_3/Sr, W. Biltz u. G. F. Hüttig (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 114 [1920], p. 251). Daselbst auch die entsprechenden Diagramme für Ca und Ba.

Gruppe B:

7. H_2O/K_2RuCl_5 (B = salz), A. Gutbier, G. F. Hüttig und W. Niemann, „Beiträge zur Aufklärung der bei den Pentachlorosalzen des Ru-

[1]) S. vor allem diesbezüglich die „Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre" von W. Biltz und seinen Schülern in der ZS. f. anorg. Ch., 1914—1924.

Digitized by Google

theniums angeblich auftretenden Isomerieerscheinungen." Veröffentlichung in der ZS. f. anorg. Ch. geplant. S. a. W. Niemann, Dissertation, Stuttgart 1924. Die Abweichung des Zustandsdiagrammes vom treppenförmigen Typus ist — falls sie überhaupt reell ist — sehr gering. Der Abbau des Salzes K_2RuCl_5OH (das mit dem obigen bisher irrtümlich als isomer angenommen wurde) gibt hingegen das typische Verhalten eines Stoffes aus den mit „Gruppe B" bezeichneten Reihen.

8. H_2O/UO_3, Uransäuren, G. F. Hüttig und E. v. Schroeder (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 121 [1922], p. 250).

9. H_2O/WO_3, gelbe Wolframsäure, G. F. Hüttig und B. Kurre (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 122 [1922], p. 47).

10. und 11. $H_2O/Ca_4B_{10}O_{19}$ (Pandermit) und $H_2O/Ca_2B_3O_{11}$ (Colemanit), G. Linck, A. Gutbier, G. F. Hüttig und R. Fahr. „Zur Kenntnis des Pandermits". Veröffentlichung in der ZS. f. anorg. Ch. geplant. S. a. R. Fahr, Dissertation, Jena 1924. — Frisch hergestellter künstlicher Pandermit verhält sich wie ein Kolloid. Seine Abbaukurve hat den Charakter der in der Gruppe C vereinigten Stoffe.

Allmählich — der Prozeß ist unter gewöhnlichen Umständen nach einigen Monaten beendet — geht er in die kristallisierte Form über mit dem in Nr. 10 angegebenen mit dem natürlichen Pandermit übereinstimmenden Zustandsdiagramm.

12. NH_3/CHJ_3, Martin Keller, Jena 1923, bisher unveröffentlicht.

13. NH_3/AgJ, W. Biltz und W. Stollenwerck (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 114 [1920], p. 193). Daselbst auch die übrigen Halogensilber-Ammoniakate.

14. NH_3/SN, A. Gutbier und G. Kunze, Jena 1923, bisher unveröffentlicht.

15. H_2O/Heulandit, K. H. Scheumann, (S.-Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl., Bd. 73 [1921], p. 43). Man sieht, daß gerade der Heulandit und wohl auch die übrigen Zeolithe nicht genau die Art der Wasserbindung haben, die man unter „zeolithischer Bindung" verstehen möchte. Versteht man nämlich darunter die völlige Nicht-Nachweisbarkeit chemischer Bindungen, so muß man die Vertreter hierfür in unserer „Gruppe C" suchen. Bei den Zeolithen (Heulandit) sind sicher Neigungen zur chemischen Bindung des Wassers vorhanden, dementsprechend auch die Zuteilung des Heulandits zur „Gruppe B" erfolgt.

16. H_2O/Sb_2O_5, G. Jander und A. Simon (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 127 [1923], p. 79).

17. H_2O/MoO_3, frisch bereitet, G. F. Hüttig und B. Kurre (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 126 [1923], p. 169).

18. H_2O/SiO_2, J. S. Anderson (ZS. f. phys. Ch., Bd. 88 [1914], p. 212).

Digitized by Google

19. H_2O/SnO_2 (b_2-Zinnsäure), R. Willstätter, H. Kraut und W. Fremery (Ber., Bd. 57 [1924], p. 71). Daselbst auch die Entwässerung anderer Zinnsäuretypen. S. a. W. Mecklenburg (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 64 [1909], p. 368—374; Bd. 74 [1912], p. 207—280).

Gruppe C:

20. und 21. (Weiße Wolframsäure - α und weiße Wolframsäure - β.) G. F. Hüttig und B. Kurre (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 122 [1922], p. 48 und Bd. 126 [1923], p. 170). Die weißen Wolframsäuren sind keine stabilen Gebilde, sondern ihre Moleküle „ordnen" sich mit der Zeit zu der gelben Wolframsäure (s. Diagramm Nr. 9). Über „Ordnungsgeschwindigkeit" und „Häufungsgeschwindigkeit" s. F. Haber (Ber., Bd. 55 [1922], p. 1717). Ähnliche Übergänge im Sinne einer Umwandlung in der Richtung von der Gruppe C gegen die Gruppe A sind verfolgbar bei der Molybdänsäure (Übergang des Diagramms Nr. 17 in das Nr. 4), bei dem Übergang von frisch bereiteten Pandermit in gealterten, kristallisierten (s. Diagramm Nr. 10) und an anderen Beispielen. S. diesbezüglich auch die oben zitierte Arbeit von F. Haber.

22. O_2/UO_2 (Sauerstoffabbau des U_3O_8). Die dem Diagramm und den Berechnungen zu Grunde gelegten Zahlen entstammen einer 1922 in Clausthal auf Veranlassung von W. Biltz und G. F. Hüttig. von E. v. Schroeder ausgeführten Arbeit über Uranoxyde, die nach weiterer Abrundung in der ZS. f. anorg. Chem. veröffentlicht werden soll. S. a. E. v. Schröder, „Über Uranoxyde und deren Hydrate", Dissertation, Göttingen 1922.

23. H_2/Li, A. Krajewski, Jena 1923, Orientierungsversuche. Exakte Versuche sind im Gange.

24. und 25. NH_3/MgJ_2 und $NH_3/MgBr_2$, W. Biltz und G. F. Hüttig (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 119 [1921], p. 122). Daselbst auch $NH_3/MgCl_2$.

26. H_2O/Al_2O_3, R. Willstätter und H. Kraut (Ber., Bd. 57 [1924], p. 61) (Präparat Nr. 5.) Daselbst auch die Entwässerungsergebnisse einer Anzahl anderer Präparate. Bezüglich des Präparates C s. a. (Ber., Bd. 56 [1923], p. 1117).

Die Gruppe A ist dadurch gekennzeichnet, daß hier die Phasenregel in der einfachen, allgemein üblichen Anwendungsart Geltung hat. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß im Bodenkörper zwischen den Komponenten a und b nur chemische Verbindungen nach festen stöchiometrischen Gesetzen möglich sind. Bei einem allmählichen Herausholen der Komponente b aus dem festen Bodenkörper wird der zurückbleibende Bodenkörper im allgemeinen ein mechanisches Gemenge zweier stöchiometrisch wohl definierter chemischer Verbindungen sein. Nur bei denjenigen n-

Digitized by Google

Werten, die durch einen senkrechten Abfall der Kurve des Diagramms gegen die n-Koordinate gekennzeichnet sind, wird eine einzige Phase von der diesem n-Werte entsprechenden Zusammensetzung vorliegen. Die in diese Gruppe einzureihenden Systeme sind für die von uns aufgeworfenen Fragen ohne Interesse.

Die in der Gruppe B eingereihten Systeme lassen sich schon nach der bloßen geometrischen Form der in Fig. 1 gezeichneten Diagramme als Mischlingstypen zwischen den die beiden Grenzfälle darstellenden Gruppen A und C erkennen. Es wird sich hier für viele Fälle zeigen lassen, daß dies auch der Charakter ihres inneren Wesens ist. Da dieser nur aus den beiden Grenzfällen heraus erklärt werden kann, wenden wir uns zunächst dem bisher hier nicht erörterten und uns am meisten interessierenden Grenzfall zu, wie er durch die in der Gruppe C vereinigten Systeme vertreten ist.

Über die Konstitution der weißen Wolframsäuren (α- und β), des Uranoktoxyds (U_3O_8), des Lithiumhydrids und der Hexammin-Magnesiumhalogenide

(Vertreter der in Tabelle 1 als Gruppe C zusammengefaßten Systeme)

Es muß zunächst den Anschein haben, als ob in dieser Gruppe Systeme vereinigt wären, in denen die Bindungsart der beiden an dem Aufbau beteiligten Komponenten durchaus nicht in Parallelität gesetzt werden kann. So wird z. B. der durch die Beziehung $U_3O_8 \rightarrow 3\,UO_2 + O_2$ zum Ausdruck gebrachte Vorgang seinem Wesen nach eine völlig verschiedene Beurteilung erfahren wie etwa der Vorgang $WO_3\,x\,aq. \rightarrow z\,aq + WO_3\,(x - z)\,aq.$

Was etwa die weiße Wolframsäure - $\alpha = WO_3\,x\,aq$ anbelangt, so wird man kaum Bedenken tragen, sie in bezug auf die Art der Wasserbindung mit den Zinnsäuren oder dem wasserhaltigen Kieselsäuregel gleichzusetzen. Nun kann man aber aus den von Anderson ausgeführten Versuchen so gut wie bestimmt folgern, daß der Wassergehalt in dem Kieselsäuregel als eine Füllung kleiner Kapillaren anzusehen ist, und daß die Dampfdruckerniedrigung, die das Wasser in dem Gel gegenüber dem Dampfdruck des reinen Wassers hat auf dieser Kapillaritätswirkung beruht; auch bei den festen Zinnsäuren hat Mecklenburg den kolloiden Charakter festgestellt. Hierzu kommt noch der Umstand, daß die als weiße Wolframsäure - α und weiße Wolframsäure - β unterschiedenen Stoffe sich (wahrscheinlich nur) durch einen verschiedenen Dispersitätsgrad unterscheiden, und zwar so, daß der letztere Stoff den feineren Verteilungsgrad hat; im Sinne der Kapillaritätstheorie sollte er demnach bei konstant gehaltenem Wasserdampfdruck die höheren Zersetzungstemperaturen aufweisen, ohne

Digitized by Google

daß im übrigen der Charakter der n/t-Kurve verändert wird; die Erfahrung bestätigt dies auf das glänzendste. Hierzu kommt schließlich noch, daß bei völlig vorurteilsloser Einordnung der Kurven in die Gruppe C hier auch noch gewisse Aluminiumhydroxyd-Präparate eingeordnet werden müssen, deren Verhalten vielfach als Funktion ihres kolloiden Charakters gedeutet wird.

Schwer vereinbar hingegen ist mit der Vorstellung über die Unveränderlichkeit des Wolframtrioxyds im wasserhaltigen (als weiße Wolframsäure) und entwässerten Zustande das röntgenspektroskopische Ergebnis von H. C. Burger[1]), der für das wasserfreie Wolframtrioxyd ein anderes Spektrum findet, als für die weiße Wolframsäure und zu dem Hauptergebnis gelangt, daß in der weißen Wolframsäure gar kein WO_3 enthalten sei. Hierbei sind Irrtümer in der Auswertung ausgeschlossen, da es sich nicht um eine Auswertung, sondern lediglich um eine Identifizierung handelt.

Man wird hier also neben der durch die Kapillarwirkungen hervorgerufenen Dampfdruckerniedrigung auch noch mit der Dampfdruckerniedrigung rechnen müssen, die das Wasser infolge seines Eindringens in das Gitter des WO_3 (unter entsprechender Deformation oder gar Zerstörung desselben) erleidet. Daß das Wasser hierbei nicht an bestimmte Orte gebunden ist, sondern über das Gitter frei beweglich sein muß, geht aus der völlig stufenlosen Kontinuität der Abbaukurve hervor; diese ist mit dem Auftreten von zwei verschiedenen Phasen auch nur in irgendeinem Punkte des Abbaues unvereinbar.

In bezug auf das Uranoktoxyd (U_3O_8) ist es, soweit die bisherigen Versuche schließen lassen, ein überraschendes experimentelles Ergebnis, daß man homogene Verbindungen herstellen kann, deren Sauerstoffgehalt sich kontinuierlich gegenüber U_3O_8 verringert. Indessen stimmen diese Beobachtungen mit den Beobachtungen der analytischen Chemie durchaus überein: Nur wenn man das als Ammoniumuranat gefällte Uran im Sauerstoffstrom glüht, erhält man einen der Zusammensetzung U_3O_8 entsprechenden Bodenkörper, während beim Glühen an der atmosphärischen Luft sich etwas kleinere Gewichtswerte ergeben[2]), ohne daß diese jedoch irgendeiner konstanten stöchiometrischen Zusammensetzung entsprächen. Es ist ausgeschlossen, daß es sich hier etwa um ein mechanisches Gemisch von U_3O_8 und UO_2 handelt, denn ein solches wäre (falls es sich hier wirklich um ein in die Gruppe A gehörendes System handeln

[1]) H. C. Burger (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 121 [1922], p. 240). — Es wäre sehr zu begrüßen, wenn in gleicher Weise auch andere Oxydhydrate, z. B. die Mecklenburgschen Zinnsäuren untersucht werden würden, umso mehr als bestimmte Typen hiervon im Handel gebrauchsfertig zu haben sind. — Es hat den Anschein, als ob allgemein eine Beweglichkeit im Kristallgitter eine hohe Kapillarität begünstigen würde, was recht gut vorstellbar wäre.

[2]) Zimmermann (Ann. Chim. et Phys., Bd. 232 [1886], p. 287).

Digitized by Google

würde) bei dem stets vorhandenen praktisch konstanten Sauerstoffdruck nur bei einer bestimmten Temperatur existenzfähig, deren genaue Einhaltung auf einem großen Zufall beruhen müßte. Man wird also auch hier eine Beweglichkeit des Sauerstoffs in dem UO_2-Gitter annehmen müssen.

Diese Schlußfolgerungen stehen auch insofern im Einklang mit den röntgenspektroskopischen Ergebnissen von V. M. Goldschmidt und L. Thomassen[1]), als diese beiden Forscher für die Mineralien Cleveit und Bröggerit das Gitter des UO_2 fanden, trotzdem der stöchiometrischen Zusammensetzung dieser Mineralien entsprechend ein Überschuß eines höheren Oxydes (U_3O_8 oder UO_3) angenommen werden muß. Es wird angenommen, daß der über die Formel UO_2 hinausgehende Überschuß an Sauerstoff als feste Lösung in dem Mineral enthalten ist, ohne daß die röntgenspektroskopische Untersuchung hierfür irgendwelche feste Anordnungen im Gitter anzugeben erlauben würde. Diese Verhältnisse sind ja nun allerdings nicht ohne weiteres auf das durch Glühen entstandene U_3O_8 übertragbar, wie es als Ausgangsstoff bei unseren Untersuchungen verwendet wurde. Nach den röntgenspektroskopischen Untersuchungen von Goldschmidt und Thomassen ist die Struktur eines solchen U_3O_8 von dem des UO_2 wesentlich verschieden (nicht regulär). Angesichts der Ergänzung mit unseren Zustandsdiagrammen darf man wohl mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß auch in diesem U_3O_8-Gitter der über die Formel UO_2 hinausgehende Überschuß an Sauerstoff in dem Kristallgitter frei herum vagabundiert[2]).

Solche Erscheinungen sind bei den Metalloxyden wohl häufiger zu erwarten. So ist bekannt, daß das Eisen in seiner quantitativ analytischen Bestimmungsform Fe_2O_3, bei einem hohen Erhitzen (über dem Gebläse) niedrigere Werte gibt, als sie der Zusammensetzung Fe_2O_3 entsprechen würden, ohne daß aber diesem Stoff irgendwelche konstanten stöchiometrischen Verbindungsverhältnisse zukommen würden. Orientierungsversuche über den systematischen Abbau des Fe_2O_3, die in diesem Laboratorium von A. Krajewski ausgeführt wurden[3]), ergaben in der Tat bei

[1]) V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen, Videnskapsselskapets Skrifter I, Mathem, Naturw. Kl. 1923, Nr. 2, Kristiania.

[2]) S. hierzu auch die Diskussion zum Vortrag F. Rinne auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft, Hannover 1923; im Auszug wiedergegeben in der ZS. f. angew. Ch. Bd. 36 (1923), p. 281. — S. a. W. Biltz „Über Schmelzelektrolyte, Bornsche Gitterkräfte und die Konstitution der Salze. ZS. f. anorg. Chem., Bd. 133 (1924) p. 315.

[3]) Unveröffentlicht. Wie mir freundlicher Weise mitgeteilt wird steht die Veröffentlichung der von A. Simon (Stuttgart) ausgeführten systematischen Untersuchungen des Systems $Fe_2O_3/O_2/Fe_2O_4$ unmittelbar bevor. Diese Ergebnisse zeigen, daß dieses System in die Gruppe B einzuordnen ist.

Digitized by Google

fallendem Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers fallende Sauerstoffdrucke. Ein bis zu der Formel $Fe_2O_{1,46}$ bei 1000° abgebautes Präparat hatte eine dunkelviolette Farbe und zeigte unter dem Mikroskop neben schwarzen Kristallen (offenbar Fe_3O_4) sehr feine strahlenförmige Drusen (offenbar Fe_2O_3-Kristalle). Fraglos tritt hier beim Abkühlen eine dem Entmischungsvorgang vergleichbare Teilung in zwei Phasen ein; dies ist um so wahrscheinlicher, als sonst die auf solchem Wege bei niederer Temperatur von mir erhaltenen Abbauprodukte nur in Pseudomorphosen nach dem ursprünglichen Ausgangsstoff[1]) oder aber in den kristallographischer Prüfung kaum mehr zugänglichen Verwitterungsprodukten auftraten. Es ist dies ein Fingerzeig, daß man die bei Zimmertemperatur gemessenen physikalischen Konstanten nicht kritiklos auf das bei hohen Temperaturen beobachtete Verhalten übertragen darf[2]).

Sehr wahrscheinlich ist auch die bekannte quantitativ analytische Schwierigkeit bei der Bestimmung des Calciums als Calciumoxyd (kleine Reste von in dem Calciumoxyd festgehaltener Kohlensäure) in diesem Zusammenhang zu nennen.

Bei der Betrachtung etwa der Bindungsart des O_2 an $3\,UO_2$ und des H_2O an WO_3 (in der weißen Wolframsäure) unter den gleichen Gesichtspunkten ist allerdings nicht zu übersehen, daß die obere Grenze der Aufnahmefähigkeit des O_2 im UO_2-Gitter durch eine stöchiometrische Formel (U_3O_8) gegeben ist. Auch für die weiße Wolframsäure finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben über eine Zusammensetzung $WO_3 \cdot 2\,H_2O$ vor. Aber gerade das von uns aufgenommene Diagramm läßt eine solche Verbindung nicht erkennen und es kann bezweifelt werden, ob die Überlagerung der Kapillaritätserscheinungen das Bild so weit verwischen kann, daß eine diesbezügliche Andeutung bei der Zweier-Ordinate, die allerdings nur als sehr kleiner Effekt in Frage kommen könnte, experimentell nicht gefaßt wurde. Im übrigen sind alle hier zu besprechenden Systeme dadurch gekennzeichnet, daß der Aufnahmsfähigkeit der als frei beweglich angenommenen Komponente in das feste Gittergerüst eine obere Grenze gesetzt ist, die durch ein stöchiometrisches Verhältnis gekennzeichnet ist. Dieser Umstand war mitbestimmend, daß W. Biltz und ich die bei dem Abbau der Hexammin-Magnesium-Halogenide zuerst abgegebenen Ammoniak-

[1]) Sehr schön z. B. bei dem auf nassem Wege hergestellten Hexammin-Mangan-(2)-jodid-Oktaedern zu beobachten, deren Flächen bei einem Abbau (= Übergang in Diamin-Mangan-(2)-jodid) immer mehr nach innen zu sinken scheinen, ohne daß die ursprüngliche Form zerstört wird.

[2]) Eine im Laboratorium des Herrn Prof. Glocker (Stuttgart) von Herrn Jung (Jena) ausgeführte röntgenspektroskopische Untersuchung dieses Präparates bestätigte den mikroskopischen Befund.

Digitized by Google

mengen als „zeolithisch" — will sagen im Kristallgitter frei beweglich —, bezeichneten. Es bleibt jetzt nur zu ergänzen, daß nach der in Tafel 1 vorgenommenen Einreihung der best untersuchte Vertreter der Zeolithgruppe, der Heulandit, nicht eigentlich auch ein typischer Vertreter eines binären Kristallsystems mit einer frei beweglichen Komponente ist, sondern bereits ein deutliches Übergangsglied zu den echten chemischen Verbindungen darstellt.

Sehr großes Interesse beansprucht in diesem Zusammenhange das Lithiumhydrid. In den letzten Jahren ist seine Analogie mit den Lithiumhalogeniden sowohl durch die anodische Abscheidung des Wasserstoffs[1]) unter gleichzeitigem Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes[2]), als auch durch Festlegung seiner Gitterstruktur[3]) erwiesen worden. Inwieweit bei den letzteren, bei Zimmertemperatur ausgeführten Untersuchungen die Besetzung fester Gitterpunkte nicht nur durch das Lithium, sondern auch durch den Wasserstoff als bewiesen angesehen werden muß, kann hier nicht erörtert werden. Durch die Orientierungsversuche von A. Krajewski scheint mir bei einer Temperatur von etwa 500° eine weitgehende freie Beweglichkeit des Wasserstoffes mehr als wahrscheinlich. Da es sich hier um eine heteropolare Verbindung handelt, wäre die Bewegung des Wasserstoffs als Wasserstoffion die nächstliegende Annahme. Damit wäre aber ein Fall gegeben, in welchem die Kosselsche[4]) Theorie der heteropolaren Atombindungen — mit ihrer sonst sicher nicht zutreffenden Annahme nicht gerichteter Anziehungskräfte und der daraus hervorgehenden Schlußfolgerung einer völlig freien Beweglichkeit — realisiert wäre.[5]) Wenn ich auch nicht zweifle, daß die Ergebnisse von A. Krajewski zumindest qualitativ das Verhalten des Lithiumhydrids richtig wiedergeben, so ist es doch ratsam angesichts der großen experimentellen Schwierigkeiten und der Tragweite in der Auswertung der Ergebnisse, die exakten Kontrollbestimmungen dieser Orientierungsversuche abzuwarten.

Alle die in diesem Abschnitt dargelegten Anschauungen müssen solange den Charakter von — vielleicht ganz zweckmäßigen — aber doch sehr subjektiven Ansichten tragen, bis der Nachweis erbracht wird, daß die für frei bewegliche Moleküle allgemein gültigen Gasgesetze bzw. osmotischen

[1]) Moers (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 113 [1920], p. 179), s. a. Ephraim und Michel, Helv. Chim. Act. 4, 900.

[2]) Peters (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 131, (1923), p. 140.

[3]) J. M. Bijvoet und A. Karssen, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. Bd. 31, p, 49—52, C 1922 I. 1319.

[4]) W. Kossel. S. z. B. ZS. f. Elektroch., Bd. 26, (1920), p. 314.

[5]) Nach K. Fajans (Die Naturw., 1923, Heft 10, S. 165) nimmt die Abweichung, die die zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen wirkenden Anziehungskräfte von einer ungerichteten Kraft haben, ebenso wie die Größe der Deformation der Elektronenhülle, in der Reihenfolge J', Br', Cl', F' ab.

Digitized by Google

Gesetze auch hier ihre Gültigkeit haben und damit diese Erscheinungen unter den Begriff der Lösungen gebracht sind. Dies soll in den nachfolgenden Abschnitten versucht werden.

Versuch zur Aufstellung einer osmotischen Theorie für in festen Gittergerüsten frei bewegliche Atome bzw. Atomgruppen

Allgemeine Grundlagen

Aus molekularkinetischen Vorstellungen folgt, daß sich aus den von vant' Hoff für die flüssigen Lösungen aufgestellten osmotischen Gesetzen im Prinzip nichts ändern kann, wenn die Moleküle der einen Komponente in bestimmten Ruhelagen festgehalten werden, während die andere Komponente unverändert ihre freie Beweglichkeit beibehält. Eine solche Änderung kann lediglich auf die Zahl der Zusammenstöße und damit auch auf die freien Weglängen von Einfluß sein, zwei Größen, die sich beide bei der kinetischen Ableitung ohne Einfluß auf den osmotischen Druck in der Lösung erweisen[1]). Ein solcher Einfluß wäre erst dann gegeben, wenn die zwischen den unbeweglich angenommenen Molekülen der einen Komponente wirkende, die Moleküle in den Ruhelagen festhaltende Kraft auch auf die sich wischen ihnen hindurch bewegenden Moleküle der anderen Komponente durch Anziehung orientierend wirken würde, wodurch die Vorbedingung zur Bildung fester chemischer Verbindungen mit für die Moleküle aller Komponenten festgelegten Gitterpunkten gegeben wäre. Da aber gerade ein solcher Einfluß für die unter der Bezeichnung „Gruppe C" zusammengefaßten Systeme nach unseren bisherigen Ergebnissen so gut wie gar nicht in Erscheinung treten soll, müßten die osmotischen Gesetze auf diese Systeme anwendbar sein.

Ist für eine bestimmte Temperatur der Dampfdruck der Lösung = p, der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei derselben Temperatur = p_0, ist ferner das durch die einfache (d. h. Assoziationen oder Dissoziationen — beide in des Wortes weitester Bedeutung — nicht Rechnung tragende) Formel ausgedrückte Molekulargewicht des Lösungsmittels = n und des gelösten Stoffes = n', ist ferner K der Faktor, mit welchem n multipliziert werden muß, um das wirkliche Molekulargewicht des Lösungsmittels im Dampfzustande und entsprechend K' der Faktor, mit welchem n' multipliziert werden muß, um das wirkliche Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung zu erhalten, so besteht die Beziehung

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{K' n'}{K n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{1a)}$$

[1]) S. diesbezüglich z. B. A. Eucken Grundriß der physikalischen Chemie, Leipzig 1922, S. 168.

Digitized by Google

Nimmt man (so wie es auch bei unseren Formeln meist gehandhabt wird) $n' = 1$ und setzt man ferner den Quotienten der Konstanten $K' : K = k$, so erhält man die Beziehung

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k}{n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1b),$$

durch welche einfache Forderung die Abbaukurven aller hier betrachteten Stoffe bereits festgelegt sein müssen.

Die obigen Überlegungen sind keineswegs auf den Fall beschränkt, daß die an feste Ortslagen gebundenen Moleküle der einen Komponente sich an bestimmten, gesetzmäßig festgelegten Gitterpunkten befinden; diese Überlegungen haben zumindest die gleiche Berechtigung auch für regellose Molekülanhäufungen, wie sie etwa bei den feindispersen Kolloiden angenommen werden müssen. Ferner ist keineswegs eine völlige Ortsunveränderlichkeit der Moleküle der starren Komponente (= Komponente a) angenommen, so daß diese Schlußfolgerungen bis zu einem gewissen Grade auch für feste Lösungen im weiteren Sinne, mit zum Teil frei beweglichen untereinander keine chemischen Verbindungen bildenden Komponenten ebenso ihre Berechtigung haben müßten.

Hierbei ist allerdings nicht zu übersehen, daß die Gleichungen 1a und 1b ihre strenge Gültigkeit nur für „ideal verdünnte" Lösungen besitzen, was für uns gleichbedeutend mit einem Vorwalten der Komponente b ist. Ein thermodynamisch einfach zu behandelndes Intervall ist dann erst wieder in dem Gebiete der „ideal konzentrierten" Lösungen zu erwarten[1]).

Im Nachfolgenden soll der Schwerpunkt auf dem Nachweis liegen, daß eine Gleichung von der Form 1b das ganze Existenzgebiet der in der Gruppe C zusammengefaßten Systeme mit einer einzigen individuellen Konstante darzustellen gestattet. Eine Festlegung auf einen bestimmten thermodynamischen oder molekularkinetischen Vorstellungskreis (wie dies etwa oben geschah, um einen zu der Formel 1b führenden Weg anzudeuten) soll demgegenüber vorerst möglichst zurückgestellt werden.

Prüfung der Gleichung 1b an der „weißen Wolframsäure α"

Hier tritt gegenüber dem einfachsten Fall insofern eine Komplikation ein, als wir erkennen mußten, daß neben den bisher besprochenen Einflüssen auch noch die Kapillaritätswirkung mit im Spiele sein muß. Wir haben es hier bei p_0 nicht mehr mit dem Druck des reinen Lösungsmittels an der freien Oberfläche (hier also des Wassers) zu tun, sondern mit dem Druck des reinen Wassers in den betreffenden Kapillaren.

[1]) S. W. Nernst (Wied. Ann., Bd. 53, [1894], p. 57). S. a. W. Nernst, „Theoretische Chemie", 8.—10. Aufl. Enke, Stuttgart 1921, S. 170ff.

Digitized by Google

Läßt man diesen letzteren Einfluß (der, wie auf S. 21 gezeigt werden wird, auf die Form der Gleichung 1b nur von geringem Einfluß sein kann) zunächst unberücksichtigt, so ergibt sich eine Prüfung der Gleichung 1b unmittelbar dadurch, daß man für jedes p/n Wertpaar und dem Druck des reinen Wassers ($= p_0$) bei der betreffenden Temperatur den Ausdruck $n \ln \frac{p_0}{p} = k$ bildet, der in jedem Fall innerhalb der experimentellen Fehler den gleichen Wert haben müßte und vor allem dadurch gekennzeichnet sein sollte, daß mit einsinnig und stetig sich veränderndem n kein „Gang" der k-Werte auftritt. In der nachfolgenden Tabelle 1 Kolonne VI ist dieser zu jeder Versuchsreihe zugehörige Rechenwert eingetragen[1]).

Tabelle 1

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
	Expertmentelle Daten				Rechenwerte			
Laufende Nr.	p = Zersetzungsdruck (mm)	t = Zersetzungstemperatur (Celsius)	n = Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol WO_3	p_0[2]) = Dampfdruck des reinen H_2O	$k = n \ln \frac{p_0}{p}$	$n' = 8{,}0 : \left(\ln \frac{p_0}{p}\right)$	Unterschied in den Ordinaten der experimentellen Kurve und den Ordinaten des nächstliegenden Punktes der berechneten Kurve.	
							Δt	Δn
4	13,7	20	16,07	17,5	3,9	12,6		
5	15,5	27	6,28	26,7	3,4	5,6	+ 2	0
6	15,4	32,5	2,85	36,7	2,5	3,5	— 4	0
7	15,5	36	2,44	44,5	2,6	2,9	— 2	0
8	15,4	42	2,03	61,5	2,2	2,1	0	0
9	15,4	54	1,62	112,5	3,2	1,5	+ 1	0
10	13,2	66,5	1,26	200,5	3,4	1,1	+ 3	+ 0,1
11	12,0	85	0,95	433,6	3,4	0,83	+ 2	+ 0,1
12	14,6	129	0,64	1966	3,1	0,61	0	0
13	12,0	180	0,39	7521	2,5	0,47	0	— 0,1
14	7,6	305	0,24	69130	2,2	0,33	0	— 0,1
	Mittel **13,7**				Mittel **3,0**			

Wie man sieht, kann in der Tat von einem „Gang" der k-Werte keine Rede sein; die Abweichungen vom arithmetischen Mittelwert = 3,0 ver-

[1]) Die ausführliche Mitteilung des Versuches befindet sich in der ZS. f. anorg. Ch., Bd. 122 (1922), p. 48. Die hier in der Kolonne I angegebene „Laufende Nummer des Versuches" stimmt mit der dort angegebenen überein. Die ersten drei Versuche enthalten überschüssiges Wasser (als Feuchtigkeit) und sind infolgedessen hier ohne Interesse.

[2]) Die p_0-Werte nach Scheel und Heuse bzw. Holborn und Henning s. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel „Physikalisch-chemische Tabellen", 5. Aufl., p. 1316 ff.

Digitized by Google

teilen sich ganz willkürlich über die ganze Versuchsreihe. Es ist selbstverständlich wichtig festzustellen, daß diese Abweichungen den experimentellen Fehler kaum überschreiten: Unter Zugrundelegung des Mittelwertes der Konstanten = 3,0 sind die n-Werte nach der Gleichung $n' = 3{,}0 : \left(\ln \frac{p_0}{p}\right)$ für die in der Kolonne III angegebenen Temperaturen berechnet und die so erhaltenen n'-Werte in der Kolonne VII aufgenommen. Die Abweichungen der Ordinaten der experimentell bestimmten Punkte von den Ordinaten des jeweilig nächstliegenden Punktes der berechneten Kurve sind in der Kolonne VIII und IX eingetragen. Die Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Kurve ist so gut, daß die geringfügigen, mit keinem „Gang" behafteten, fast durchwegs innerhalb des experimentellen Fehlers liegenden Abweichungen keiner Diskussion bedürfen. Immerhin finden auch diese ihre reelle Erklärung[1]). Auf diese sowie auf die Berücksichtigung der Kapillaritätserscheinungen ist aber erst bei der „weißen Wolframsäure β" eingegangen worden, da dort diese Effekte in experimentell gut faßbarer Intensität auftreten. — Wichtig für Auswertungen der vorliegenden Art ist auch die Feststellung der großen „Empfindlichkeit" der k-Werte, d. h. daß ganz geringfügige etwa noch innerhalb des experimentellen Fehlers liegende Abweichungen prozentual große Einflüsse auf den Zahlenwert des k bedingen.

Für den vorliegenden Fall des relativ grobdispersen Systems erscheint der Einfluß der Kapillarität in der Tat vernachlässigbar, zumal auch das Auftreten der für die Kapillaritätserscheinungen als charakteristisch angegebenen „Umschlagspunkte"[2]) experimentell nicht gefaßt wurde, ganz abgesehen davon, daß bei der relativ starken Bindung des Wassers die Wirkung selbst von Kapillaren mit dem Durchmesser in der Größenordnung 1 $\mu\mu$ auf alle Fälle den Charakter eines Korrektionsgliedes erhalten würde.

Einer besonderen Betrachtung bedarf noch die Konstante k. Verglichen mit den flüssigen Lösungen hat sie die Bedeutung des reziproken Wertes des Raoultschen Faktors „i"[3]). Es hat also den Anschein, als ob sie das Verhältnis der an der Lösung beteiligten Molekülanzahlen der beiden Komponenten bedeuten würde. Hierbei ist für das Lösungsmittel das leicht bestimmbare Molekulargewicht im Dampfzustande bei der betreffenden Temperatur maßgebend, welches man z. B. im vorliegenden Fall bei dem Wasser in erster Näherung dem der Formel H_2O entsprechenden Molekulargewicht gleichsetzen kann. Indessen ist zu bedenken, daß bei allen diesen

[1]) Diesbezüglich s. diese Abhandlung S. 23.

[2]) van Bemmelen (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 13 [1897], p. 233; Bd. 18 [1898], p. 98.

[3]) S. z. B. diesbezüglich Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (Leiner, Leipzig) S. 57.

Digitized by Google

Beziehungen die Molzahl des gelösten Stoffes lediglich durch seine osmotische Wirkung definiert ist. Diese letztere Wirkung kann aber zu dem einfachen klassischen Begriff der Molzahl nur im gasförmigen Zustande, in der Lösung von elektrolytisch nicht dissoziierenden Stoffen, allenfalls noch bei schwachen, verdünnten Elektrolyten in Beziehung gesetzt werden. Wenn hingegen die Wirkung elektrisch geladener Teilchen in größerem Maße in Erscheinung tritt — wie dies etwa bei den starken Elektrolyten der Fall ist — verliert die aus den osmotischen Wirkungen gefolgerte „Molzahl" (bzw. das ihr zugrunde liegende „wahre" Molekulargewicht) seinen ursprünglichen begrifflichen Inhalt und es werden dann andere Grundlagen zuständig[1]). Solche elektrische Felder müssen im hohen Maße innerhalb eines Kristallgitters (namentlich eines Ionengitters[2])) angenommen werden. Auf dieser Grundlage war auch keineswegs eine Unabhängigkeit unserer k-Werte von der Menge der im Kristallgitter wandernden Komponente voraussagbar. — Überdies ist in diesem speziellen Fall zu bedenken, daß in den k-Wert auch noch die Konstanten der Kapillaritätserscheinungen eingehen können, die also, ohne seine Konstanz wesentlich beeinflussen zu müssen, doch den auf osmotische Einflüsse zurückzuführenden Zahlenwert verändern.

Prüfung der Gleichung 1b an der „weißen Wolframsäure β"

Diese unterscheidet sich von der „weißen Wolframsäure α" durch einen viel größeren Dispersitätsgrad.

Faßt man die hier erhaltenen Experimental- und Rechenwerte in einer Tabelle zusammen, für deren Aufstellung dieselben Gesichtspunkte wie für die Tabelle 1 (s. S. 18) maßgebend waren, so erhält man nachfolgende Tabelle 2.

Tabelle 2

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
	p	t	n	p_0	k	n′	Δt	Δn
3	12,6	39	3,34	52,4	7,5	4,9		
4	9,3	49	2,58	88,0	5,8	3,1	— 4	— 0,1
5	8,9	96	1,86	657,6	8,0	1,6	+ 2	+ 0,1
6	9,8	204	0,86	12668	6,7	1,0	± 0	— 0,1
					Mittel 7,0			

Trotz einer weitgehenden Anpassung an die experimentell ermittelte Kurve sind hier doch zum Teil vielleicht reelle Abweichungen vorhanden.

[1]) P. Debye (Phys. ZS., Bd. 24 [1923], p. 334.

[2]) S. diese Abhandlung S. 30.

Digitized by Google

Die Erklärung dieser Abweichungen wird man wohl zunächst auf die Nichtberücksichtigung des hohen Dispersitätsgrades des festen Bodenkörpers zurückzuführen versuchen, zumal die Erscheinungen, die nur auf diese Effekte zurückgeführt werden (z. B. bei der Kieselsäuregallerte durch Anderson[1]) einen Kurvenverlauf zeigen, der völlig im Sinne der Abweichungen der von uns berechneten von der beobachteten Kurve liegt, (Umschlagspunkte.) Setzt man in die Gleichung 1b an Stelle der Dampfdrucke des Wassers auf der freien Oberfläche $= p_0$, den Dampfdruck in den Kapillaren $= p_1$, so geht Gleichung 1b in die Gleichung:

$$\ln \frac{p_1}{p} = \frac{k}{n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1c)$$

über, während p_1 mit dem Dampfdruck des reinen Wassers auf freier Oberfläche verbunden ist durch die Beziehung

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{2 s_0}{\sigma p_0} \cdot \frac{O}{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 2)[1])$$

wobei der Ausdruck $\frac{2 s_0}{\sigma p_0} = f$ im Hinblick auf die Proportionalität zwischen Dampfdruck und Dampfdichte sowie auf die relativ geringe Veränderlichkeit der Dichte des flüssigen Wassers mit der Temperatur in hinreichender Näherung als Konstante angenommen werden kann. Es ergibt sich daraus als Gleichung für unsere Abbaukurve die Beziehung

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k}{n} + \frac{f O}{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 3a)$$

$$\text{oder} \quad k = n \ln \frac{p_0}{p} - f \cdot \frac{n O}{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 3b)$$

Berechnen wir also den Wert k unter Außerachtlassung der Kapillaritätserscheinungen (nach Gleichung 1b), dann wird er um den Betrag $f \cdot \frac{n O}{r}$ zu groß. Hierbei braucht der Ausdruck $f \cdot \frac{n O}{r}$ nicht notwendigerweise von einer Konstanten wesentlich abzuweichen, da bei fortschreitendem Abbau nO und r sinken. Die Gültigkeit einer Gleichung von der Form 1b kann also nicht als strenger Beweis für die Abwesenheit von Kapillaritätswirkungen angesehen werden.

---

[1]) J, S. Anderson, ZS. f. phys. Ch., Bd. 88, (1914), p. 191—288.

[2]) Diese Formel wird von R. Zsigmondy in der 4. Aufl., S. 229 seines Lehrbuches „Kolloidchemie" (Leipzig 1922) angegeben. σ = Dichte der Flüssigkeit (Lösungsmittel), s_0 = Dampfdichte an der ebenen Oberfläche, p_0 = Dampfdruck an der ebenen Oberfläche, p_1 = Dampfdruck an der Oberfläche des Meniskus, O = Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Digitized by Google

Es erscheint vielmehr die Frage nicht überflüssig, ob die auf dem Boden der Kolloidchemie erwachsene Gleichung 2 nicht schon allein ausreicht um das Verhalten der von uns als Gruppe C zusammengefaßten Systeme darzustellen. Diese Frage muß verneint werden, denn

1. kann sie die Kurven nur dann zur Darstellung bringen, wenn sie in dem Kolloid verschieden große Kapillaritätsdurchmesser annimmt, deren Verteilung auf die einzelnen Größen einem der Gleichung 1b entsprechenden Gesetz angenommen werden müßte, was als ein sonderbarer Zufall bezeichnet werden müßte.

2. haben wir bei unseren Abbauku.ven sehr häufig bei einem Wasserdampfdruck von etwa 7 mm Zersetzungstemperaturen, die über 200° ja vielfach über 300° hinaus liegen. Nach Gleichung 2 berechnen sich aber für eine Temperatur von 200° bei einem Dampfdruck von 4,5 mm als obere[1]) Grenze Kapillaritätsdurchmesser von der Größenordnung von 10^{-8} cm, bei 300° aber noch erheblich weniger. Das sind aber Kapillaritätsdurchmesser, in denen kaum mehr einzelne Moleküle Platz haben, geschweige denn Aggregate mit Oberflächenkräften. Es ist sehr naheliegend anzunehmen, daß bei einer solchen weitgehenden Verfeinerung der Kapillaren diese letzteren mit den zwischen den einzelnen Gitterbausteinen liegenden Abständen identisch werden und ein Übergang von den Kapillaritätsgesetzen zu den osmotischen Gesetzen erfolgt. Die Kapillaritätsgleichung 2 und die osmotische Gleichung 1b werden dann identisch, wenn die Bedingung nO = konstant erfüllt ist;

3. läßt sich z. B. der Sauerstoffdruck im Uranoktoxyd/Urandioxyd in der Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration wohl osmotisch (s. S. 24), nicht aber kapillarchemisch behandeln.

So sicher die Verschiebung der Abbaukurve der „weißen Wolframsäure β" gegenüber der „weißen Wolframsäure α" nach der Richtung der höheren Temperaturen (= Vergrößerung des k-Wertes) auf Kapillaritätserscheinungen zurückzuführen ist, so bin ich doch auf Grund des ganzen Charakters der Wolframsäuren insbesondere der röntgenspektroskopischen Ergebnisse von Burger der Ansicht, daß die (an sich geringfügigen) Abweichungen von einem der Formel 1b entsprechenden Verlauf noch andere Ursachen haben. Die weißen Wolframsäuren sind nämlich keine stabilen Gebilde, sondern gehen mit der Zeit in die gelbe Wolframsäure über; dieser Übergang erfolgt umso rascher, je disperser das System und je höher die Temperatur

[1]) Es ist deshalb nur die Angabe einer oberen Grenze möglich, weil man nur die von Brunner (Pogg. Ann., Bd. 70, p. 481; 1847 (s. a. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., S. 198) nur bis 80° bestimmten Oberflächenspannungen in Rechnung setzen kann; diese müssen bei höheren Temperaturen noch weitaus niedriger werden; die r-Werte müssen also noch kleiner sein.

Digitized by Google

ist. Das n/t-Diagramm der gelben Wolframsäure ist ebenfalls von uns bestimmt worden (s. Tafel I, Kurve 9). Bei dem Abbau der „weißen Wolframsäure β" wurde während des Versuches das Auftreten eines schwachen Gelbstiches beobachtet. Es war also fraglos schon in nachweisbarer Menge gelbe Wolframsäure vorhanden, die natürlich zu einer — wenn auch geringfügigen — Verschiebung des Zustandsgebietes der weißen Wolframsäure in der Richtung des Zustandsgebietes der gelben Wolframsäure führen muß. In der Tat liegen die scheinbar ganz willkürlich verteilten und meist auf kaum zu beachtenden experimentellen Fehlern beruhenden Abweichungen der beobachteten von der errechneten Kurve sowohl bei der β-, als auch bei der α-Säure durchwegs in der Richtung zur gelben Wolframsäure, wodurch mir auch ihre Erklärung gegeben zu sein scheint.

Diese Übergänge der weißen Wolframsäure in die gelbe Wolframsäure, bzw. die dadurch bedingten Verschiebungen im Zustandsdiagramm, lediglich auf eine Veränderung der Kapillaren bzw. ihres Inhaltes zurückführen zu wollen, wird dadurch hinfällig, da nach Burger die gelbe Wolframsäure von der weißen Wolframsäure völlig verschiedene Röntgenbilder zeigt. Für die Lehre von den beweglichen Gleichgewichten innerhalb starrer Kristallgitter ist es sehr wesentlich, daß ein solches teilweise umgewandeltes Produkt sich nicht etwa so verhält, als ob man ein Gemisch, z. B. hier der weißen und der gelben Wolframsäure abbauen würde, (was notwendigerweise zu einer Superponierung der Erscheinungen führen würde), sondern daß mit allmählich fortschreitender Umwandlung auch ein allmähliches Umwandeln der einen Abbaukurve in die andere erfolgt[1]). Sehr wahrscheinlich ist es also, daß man während dieser Umwandlungen z. B. aus der weißen in die gelbe Wolframsäure stets eine einzige homogene Phase (und niemals etwa ein mechanisches Gemisch der gelben und der weißen Wolframsäure) als Bodenkörper hat. Entsprechend den bisherigen Ausführungen stellt die weiße Wolframsäure-α ein typisches Beispiel einer freien Beweglichkeit des Wassers innerhalb fest gelagerter Moleküle dar. Mit der Zeit werden aber immer mehr Wassermoleküle innerhalb des Kristallgitters ihre ortsfesten Gleichgewichtslagen finden (sie werden „ankristallisieren"), bis schließlich die gelbe Wolframsäure resultiert, bei der die (geringe) Anzahl der frei beweglichen Wassermoleküle zu der (großen) Anzahl der an feste Ortslagen gebundenen Wassermoleküle in einem endgültigen kinetischen Gleichgewicht steht.

[1]) Ein schönes Beispiel scheint hier der Übergang des nach G. Linck in der Natur zuerst „kolloid" abgeschiedenen Pandermits und seine allmähliche Wandlung in die kristallisierte Form zu sein. Die künstliche Wiederholung dieses Vorganges ist von G. Linck, A. Gutbier, G. F. Hüttig und R. Fahr ausgeführt worden. (Veröffentlichung in ZS. f. anorg. Ch. geplant.) — S. a. F. Haber (Ber., Bd. 45, [1922], p. 1717.

Digitized by Google

Diese letztere Vorstellung ist nicht nur auf die gelbe Wolframsäure anwendbar, sondern allgemein auf alle die sehr zahlreichen Stoffe, wie sie durch einige Vertreter auf S. 8 als Gruppe B zusammengefaßt sind. Selbstverständlich kann das Verhältnis der frei beweglichen Moleküle zu den an ortsfeste Lagen gebundenen Molekülen bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden groß sein; es ist z. B. verhältnismäßig klein bei der gelben Wolframsäure, es ist wohl verhältnismäßig groß bei dem Heulandit (Tafel I, Kurve 15); die beiden Grenzfälle sind durch die in den Gruppen A bzw. C aufgenommenen Beispiele gekennzeichnet. — Von den zahlreichen über das Wesen der Zeolithe geäußerten Anschauungen stehen die in den beiden letzten Abschnitten entwickelten am besten mit denen von Tschermak[1]) und K. Scheumann in Einklang.

Schließlich sei zum Abschluß dieser Abschnitte über die Wolframsäuren noch darauf hingewiesen, daß die hier rechnerisch behandelten Zustandsdiagramme sämtlich (auch bei den nachfolgend zu behandelnden Systemen) in Übereinstimmung mit der experimentellen Feststellung der Dampfdruckkurven der reinen Lösungsmittel als „Entwässerungs"kurven erhalten wurden, hingegen über die „Bewässerungs"kurven nichts gesagt werden kann. Stößt schon eine übereinstimmende Realisierung der Dampfdrucke des reinen Lösungsmittels bei der Druckeinstellung „von unten" und „von oben" (Siedepunktsverzögerungen, Übersättigung der Dampfphase) auf Schwierigkeiten, so sind natürlich hier noch weitere Komplikationen zu erwarten.

Prüfung der osmotischen Theorie an dem System $U_3O_8/UO_2/O_2$

Von W. Biltz und H. Müller werden zurzeit in Hannover Nachprüfungen und Ergänzungen der Messungen über die Zusammengehörigkeit von Sauerstoffdruck, Temperatur und chemischer Zusammensetzung für dieses System vorgenommen. Die bisherigen, wenig zahlreichen Beobachtungen durch E. v. Schroeder (vergl. S. 10) sind in der nachfolgenden Tabelle 3, Kolonne I—IV zusammengestellt; sie können nur als vorläufige gelten und ebenso die aus ihnen gezogenen Schlüsse.

Die Experimentaldaten der Werte n liegen sehr dicht beisammen. Da außerdem in unseren Formeln diese Werte vielfach als Differenz auftreten, so ist dadurch eine wesentliche Vergrößerung in der Auswirkung des Fehlers bedingt. Demgegenüber ist zu bedenken, daß es der Unterschied in dem Sauerstoffgehalt war, der durch volumetrische Messung der abgegebenen Sauerstoffmenge bestimmt wurde[2]) und als solcher mit einem viel kleineren Fehler behaftet ist, als wenn etwa die Einzelwerte auf gravi-

[1]) G. Tschermak, Sitzber. d. Ak. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. I, Bd, 126. p. 8, Bd. 127, p. 2 und 3.

[2]) Über das Prinzip s. G. F. Hüttig (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 114 [1920], p. 161).

Digitized by Google

Tabelle 3

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
	p	t	n	p_0	k	n′
1	58	900	$UO_2 \cdot 0{,}338\ O_2$	$2{,}5 \cdot 10^{10}$ [mm]	6,72	$UO_2 \cdot 0{,}347\ O_2$
2	34	900	$UO_2 \cdot 0{,}328\ O_2$		6,70	$UO_2 \cdot 0{,}338\ O_2$
3	3	890	$UO_2 \cdot 0{,}321\ O_2$		7,34	$UO_2 \cdot 0{,}302\ O_2$
	$(2{,}8 \cdot 10^{-5})$	(896)				$UO_2 \cdot 0{,}200\ O_2$
	$(2{,}8 \cdot 10^{-28})$	(896)				$UO_2 \cdot 0{,}100\ O_2$
	$(1{,}4 \cdot 10^{-37})$	(896)				$UO_2 \cdot 0{,}080\ O_2$
					Mittel 6,9	

metrischem Wege durch Einzelanalysen erhalten worden wären. Da trotz der Temperatur von rund 900° C, die in Anbetracht der dabei auszuführenden exakten Messungen als sehr hoch bezeichnet werden muß, der Sauerstoffdruck im Verlaufe des Abbaues dennoch sehr rasch unterhalb zuverlässig meßbare Werte sinkt, geben die obigen Zahlen nur den ersten Teil der Abbau-Isotherme wieder. Anderseits ist aber durch die von Mixter[1]) zuverlässig gemessene Wärmetönung des Prozesses $3\,UO_2 + O_2 \rightarrow U_3O_8 + 77900$ cal ein wesentliches Bestimmungsstück für den Verlauf der Kurve gegeben.

Hält man die E. v. Schroederschen Daten (oder auch die für unsere Zwecke nicht verwertbaren Druckmessungen von Colani[2]) oder Schwarz[3])) neben die thermochemischen Ergebnisse von Mixter, so zeigt es sich, daß diese miteinander völlig unvereinbar sind, wenn man das System $U_3O_8/UO_2/O_2$ zu dem in der Gruppe A (s. S. 8) vertretenen Typus zählt. Nach der Nernstschen Näherungsformel berechnet sich nämlich dann für eine Temperatur von 1000° C nur ein Druck, kleiner als 0,1 mm. Schwierigkeiten dieser Art führten wiederholte Male zu der Annahme einer Verbindung U_2O_5, die auch vielfach von neueren Handbüchern als hinreichend erwiesen angesehen wird[4]) [5]) [6]). Hierbei wurde fast immer die klassische Art der Anwendung der Phasenregel zugrunde gelegt. Aber gerade die älteren Autoren (z. B. Zimmermann)[7]), denen die moderne Thermodynamik kaum zu Gebote stand, haben die Existenz einer Verbindung U_2O_5 bezweifelt. Es

[1]) Mixter (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 78 [1912], p. 221).

[2]) Colani (C. r., Bd. 137 [1903], p. 282; Ann. Chim. et Phys. [8], Bd. 12 [1907], p. 59). Colani, (Recherches sur les composés uraneux, Paris 1907).

[3]) Schwarz (Helv. chim. acta, Bd. 3 [1920], p. 330).

[4]) Oechsner de Coninck (Ann. Chim. et Phys. [7], Bd. 28 [1903], p. 5).

[5]) Janda (Österr. ZS. f. Berg- u. Hüttenwesen, Bd. 49, p. 325, 340).

[6]) Oechsner de Coninck und Camo (Bul. Acad. Belg. [1901], p. 321.

[7]) Zimmermann (Lieb. Ann., Bd. 232 [1886], p. 273).

Digitized by Google

muß auch heute als sehr unbefriedigend bezeichnet werden, daß eine solche Verbindung, die in diesem Zusammenhang nur als eine thermodynamisch wohl definierte Verbindung mit sehr weitem Existenzgebiet in Erscheinung treten könnte, in der Tat niemals dargestellt werden konnte. Ich komme auf diese Frage am Ende dieses Abschnittes (s. S. 28) noch einmal zurück.

Im Nachfolgenden soll nun gezeigt werden, daß sich die eben angegebenen Experimentaldaten auf Grundlage der Gleichung 1 b vorausberechnen lassen.

Wenden wir im Sinne der Auffassung, die wir uns über das U_3O_8 gebildet haben (s. S. 12) die Gleichung 1 b an, so tritt hier zunächst die Schwierigkeit auf, daß das p_0 mit seiner zugehörigen, über dem kritischen Wert liegenden Temperatur experimentell nicht realisierbar ist. Indessen scheint mir dieser Umstand nicht allzu belangvoll. Ich habe mindestens bei zwei Dutzend Ammoniakaten den Dampfdruck des Ammoniaks in seiner Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, und zwar gerade bei Temperaturen, die beiderseits von der kritischen Temperatur des Ammoniaks (+ 130° C) lagen, ohne daß diese kritische Temperatur irgendwie in dem Verlaufe der Tensionskurve zum Ausdruck gekommen wäre. Nun steht aber die Dampfdruckkurve des reinen Stoffes zu der Dampfdruckkurve seiner Verbindungen in einfachen Beziehungen[1]), bei denen aber niemals der obere durch die kritische Temperatur gesetzte Endpunkt der Dampfdruckkurve des reinen Stoffes einen Einfluß auf das normale Weiterbestehen der Dampfdruckgesetzmäßigkeiten der Verbindung ausübt. Es scheint mir also hinreichend gerechtfertigt zu sein, aus den kritischen Daten des Sauerstoffes ($t = -119°$ C, $p = 50$ Atm.) die Verdampfungswärme Q nach der Nernstschen Näherungsformel zu bestimmen ($Q = 3469$ cal) und mit Hilfe dieses Wertes und der gleichen Formel den Druck $= p_0$ für 896° C (= Mittelwert der Isotherme) zu errechnen, wobei der Wert $p_0 = 3{,}30 \cdot 10^7$ [Atm.] $= 2{,}5 \cdot 10^{10}$ [mm Hg] resultiert. Bildet man mit Hilfe dieses Wertes für die einzelnen experimentellen Wertpaare entsprechend Gleichung 1 b den Ausdruck $k = n \ln \frac{p_0}{p}$, so ergeben sich die in Kolonne VI mitgeteilten Werte. Man sieht hier eine Konstanz ohne jeden Gang; die Größenordnung ist dieselbe wie bei den beiden weißen Wolframsäuren.

Sollte obiges mit dem errechneten p_0-Wert arbeitendes Verfahren als zu wenig gesichert abgelehnt werden, so müßte man in der Gleichung 1 b neben dem k auch noch das p_0 als eine unbekannte, physikalisch nicht näher definierte Konstante einsetzen und dann prüfen, mit welchen Zahlenwerten von p_0 und k sich die Versuchsergebnisse darstellen lassen, wobei sich für

[1]) S. z. B. Ramsay und Young (ZS. f. phys. Ch., Bd. 1 [1887], p. 249).

Digitized by Google

p_0 und k auch nur wieder die obigen Werte ergeben können. Daß das p_0 hierbei genau seinen Wert in der extrapolierten Dampfdruckkurve des reinen Sauerstoffes erhält, auf einen Zufall zurückführen zu wollen, erscheint fast ausgeschlossen.

In der Kolonne VII sind wieder die mit Hilfe der Gleichung 1b und der Konstanten $k = 6{,}9$ berechneten n′-Werte eingetragen; darüber hinaus sind auch einzelne berechnete Wertzusammengehörigkeiten für den nicht beobachteten Teil der Kurve aufgenommen.

Ist die Überprüfung unserer Anschauungen bisher nur an einem kleinen beobachteten Ast der n/p-Kurve möglich gewesen, so legt die bekannte Wärmetönung der Gesamtreaktion (nebst einem einzigen ansonst beliebig gewähltem n/p-Wertpaar) den ganzen Verlauf der Kurve fest. Um nun auch auf dieser Grundlage die Brauchbarkeit unserer Vorstellungen zu prüfen, ist es zunächst notwendig, **im Nachfolgenden die allgemeinen Beziehungen zwischen unseren Werten k, p_0, n und p und der Gesamtwärmetönung der Reaktion = Q aufzustellen.**

Geht ein Mol Gas bei konstanter Temperatur = T [absol.] und konstantem Druck = p [Atm.] reversibel aus dem kondensierten Zustand in den gasförmigen über, so ist auf Grund der Nernstschen Näherungsgleichung[1] die Wärmetönung dieses Prozesses

$$= Q = 4{,}57\ T\ (1{,}75 \lg T + \text{chem. konst.} - \ln p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4a)$$

Wird der Vorgang zwar isotherm geleitet, verändert sich jedoch hierbei der Gleichgewichtsdruck und ist die verdampfte Menge Gas nicht ein Mol, sondern allgemein $(N_2 - N_1) = \Delta N$ Mole, so geht obige Gleichung in die Form über:

$$Q = \int_{N_1}^{N_2} 4{,}57\ T\ (1{,}75 \lg T + \text{chem. konst.} - \lg p)\ dn \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4b)^2$$

wobei eine Auswertung des Integrals nur dann möglich ist, wenn p als Funktion von n gegeben ist. Aber gerade diese Beziehung erhalten wir durch Gleichung 1b, indem diese

$$-\lg p = \frac{k}{2{,}303\ n} - \lg p_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1b)$$

gibt, so daß wir erhalten

$$Q = 4{,}57\,T \left[\int_{N_1}^{N_2} \left((1{,}75 \lg T + \text{chem. konst.} - \lg p_0 + \frac{k}{2{,}303\ n}\right) dn\right] \quad \ldots\ 5a)$$

oder

[1] S. diesbezüglich z. B. W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Verlg. Knapp, 1918, S. 105 ff.

[2] G. F. Hüttig (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 126 [1923], p. 174).

Digitized by Google

$$Q = 4{,}57\ T\left(1{,}75 \lg T \triangle N + \text{chem. konst.} \triangle N - \lg p_0 \triangle N + k \lg \frac{N_2}{N_1}\right). \quad 5b)$$

Bei der experimentellen Überprüfung dieser Grundlagen wollen wir zunächst bedenken, daß aus der von Mixter für das UO_2 bestimmten Bildungswärme $U + O_2 \rightarrow UO_2 + 256\,000$ cal. sich nach der Nernstschen Näherungsformel (4a) für das UO_2 ein Druck von $1{,}4 \cdot 10^{-37}$ [mm] für $t = 896^0$ C berechnet, der auf keinen Fall von einem Uranoxyd unterschritten werden kann, dessen Sauerstoffgehalt größer ist, als der Formel UO_2 entspricht. Durch die röntgenspektroskopischen Ergebnisse von V. Goldschmidt (feste Ortslagen des Sauerstoffes im UO_2-Gitter) ist es sogar wahrscheinlich, daß das UO_2 zu den von uns als Gruppe A bezeichneten Systemen gehört und dieser Druck auftritt, sobald die Zusammensetzung $UO_{2,00}$ im Abbau erreicht ist. Aus der Formel 1b und unseren Konstanten $p_0 = 2{,}5 \cdot 10^{10}$ [mm] und $k = 6{,}9$ berechnet sich, daß dieser Druck von $1{,}4 \cdot 10^{-37}$ [mm] erreicht wird, wenn der Bodenkörper die Zusammensetzung $UO_{2,16}$ im Abbau erreicht hat (s. a. Tabelle 3, Kolonne II und VII). Wenn vielleicht dieses Ergebnis als nicht sehr befriedigend erscheinen mag, so ist doch zu berücksichtigen, daß in diesem Fall die Formel 1b zu einer sehr weitgehenden (etwa auf das Siebenfache des experimentell bestimmten n-Bereiches hinausgehenden), auf einen sehr spitzwinkligen (fast tangentialen) Schnittpunkt hinzielenden Extrapolation verwendet wurde.

Im Einklang mit diesem Wert steht nun auch derjenige, den man erhält, wenn man den obigen Wert der Konstante $k = 6{,}9$ und die von Mixter beobachtete Wärmetönung in die Gleichung 5b einsetzt und das N_1 berechnet. Setzt man also $Q = 77900 : 3 = 25970$, $T = 896 + 273 = 1169$, die chemische Konstante des Sauerstoffs $= 2{,}8$, $p_0 = 3{,}30 \cdot 10^7$ [Atm.], und $N_2 = \triangle N = 0{,}333$, so berechnet sich $N_1 = 0{,}072$ Mole O_2, entsprechend einer Endzusammensetzung des Bodenkörpers von $UO_{2,14}$ statt $UO_{2,00}$ welch letzterer Wert hier als der beobachtete zu gelten hat.

Ein völliges Null-Werden des Wertes N_1 ist nach Gleichung 5b nicht möglich, ohne daß der Q-Wert einen unendlich großen Wert annimmt. Übrigens ist ein solches völliges Null-Werden auch chemisch nicht denkbar, da doch auch das UO_2 noch einer bestimmten, wenn auch analytisch nicht nachweisbaren Sauerstoffmenge bedarf, die den zu seiner Existenz notwendigen (sehr kleinen) Gegendruck erzeugt.

Nun noch eine kurze Bemerkung über die Existenzmöglichkeiten einer Verbindung U_2O_5. Für eine solche ist nach unseren bisherigen Darlegungen kaum irgendwo eine Existenzberechtigung übrig geblieben; jedenfalls keine Existenzart in dem Sinne, in welchem bisher eine solche diskutiert wurde. Immerhin wäre es möglich, ja sogar wahrscheinlich (namentlich, wenn man die in diesem Abschnitt sich ergebenden kleinen Abweichungen

Digitized by Google

zwischen beobachteten und berechneten Werten als reell nimmt und dementsprechend erläutert), daß bei dem tatsächlichen Verlauf der n/p-Kurve die $\frac{dp}{dn}$- oder $\frac{d^2p}{dn^2}$-Werte durch Wendepunkte hindurchgehen und daß also streng genommen vielleicht auch dieses System in die unter Gruppe B zusammengefaßten Systeme einzureihen wäre.

Prüfung der Gleichung 1 b an den Magnesiumjodid-Ammoniakaten

Legt man den Überlegungen die in Tabelle d (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 119 [1921], p. 121 ($t = 215^0$) mitgeteilten experimentellen Daten zugrunde und berechnet man p_0 nach den gleichen Prinzipien wie auf S. 26 angegeben ist, für diesen Fall mit $p_0 = 1{,}111 \cdot 10^6$ mm, so ergeben sich auf Grund der Beziehung $k = n \ln \frac{p_o}{p}$ die in der nachfolgenden Tabelle 4, Kolonne VI eingetragenen k-Werte.

Tabelle 4

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Lfd. Nr.	$p' =$ Zersetzgs.druck	$p = p' - 150$	n'	$n = n' - 4$	k	
1	595	445	5,84	1,84	14,4	Mittel 15,2
2	427	277	5,85	1,85	15,4	
3	372	222	5,81	1,81	15,4	
4	234	84	5,70	1,70	16,1	
5	211	61	5,53	1,53	15,0	
6	183	33	5,31	1,31	13,7	
7	176	26	5,19	1,19	12,7	
8	158	8	4,91	0,91	10,8	
9	160	10	4,895	0,895	7,5	
10	153,5	3,5	4,59	0,59	7,5	
11	152	2	4,29	0,29	2,6	
12	151	1	4,00	0		

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß von den gesamten Ammoniak-Molekülen = n' 4 Mole an feste Ortslagen gebunden sind, so daß für die vagabundierenden Moleküle nur $n = n' - 4$ in Rechnung zu setzen sind. Ferner ist aus derselben Überlegung heraus für den Druck nur der Partialdruck dieser vagabundierenden Moleküle = p = Gesamtdruck — 150 in Rechnung zu setzen. Es ergibt sich für die auf dieser Grundlage berechneten k-Werte

Digitized by Google

eine Konstanz bei einem Abbau bis etwa 5,7 NH_3, was im besten Einklang mit der von W. Biltz und mir auf Grund der Kinetik dieser Vorgänge bereits vor vier Jahren aufgestellten Behauptung steht, daß die ersten 0,3 Mole Ammoniak bei dem Abbau des Hexammin-Magnesiumjodids „zeolithisch" gebunden sind. Dort wo wir „ungesättigte Mischkristalle" annehmen mußten (5,7 bis 4,0 Mole NH_3) werden die berechneten k-Werte dauernd kleiner. Indessen ist nicht zu übersehen, daß sich mit der Konstante $k = 15{,}2$ und der Gleichung 1b das ganze Zustandsdiagramm zwischen 6 und 4 Molen NH_3 nahezu innerhalb der Versuchsfehler darstellen läßt.

Die Anwendung der osmotischen Theorie auf das Lithiumhydrid

Die von A. Krajewski ermittelten Daten stellen, wie auch schon früher betont wurde, lediglich Orientierungswerte dar. Immerhin ist so viel mit Sicherheit zu erkennen, daß, wenn man aus zwei aufeinanderfolgenden Wertpaaren das p_0 eliminiert (Gleichung 1b) und den k-Wert berechnet, die so erhaltenen k-Werte völlig frei von jedem „Gang" sind; allerdings sind die Schwankungen sehr groß und leicht als auf experimentelle Fehler zurückführbar erkenntlich. Auffallend ist der hohe Zahlenwert der Konstante k, der um den Mittelwert = 390 herum schwankt.

Dies bestärkt die Annahme, daß hier in der Tat starke elektrische Felder im Spiele sind. Diese müssen nämlich einen Effekt hervorbringen, der analog ist demjenigen, der für das Gebiet der wässerigen Lösungen starker Elektrolyte als Milner-Effekt[1]) bekannt ist. Er muß natürlich innerhalb eines Ionenkristallgitters noch ganz erheblich größer sein, als innerhalb wässeriger Lösungen. Seine Wirkung auf die osmotischen Erscheinungen ist ähnlich derjenigen, die eintreten würde, wenn eine Verschiebung des Gleichgewichtes in der Richtung der Assoziation (ist gleichbedeutend mit einer Verminderung der Dissoziation) stattfinden würde, was eben in der Gleichung 1b in einem höheren Zahlenwerte der Konstante k zum Ausdruck kommen muß.

Ueber die Konstitution der in der Gruppe B zusammengefaßten Systeme

Das hier gültige Gesetz muß unter anderem folgende Eigenschaften besitzen:

1. Es muß in seinen beiden Grenzfällen — einerseits in die Phasenregel übergehen, und zwar in der Anwendungsart wie sie für die als Gruppe A zusammengefaßten Systeme Geltung hat — andererseits muß es in die dem osmotischen Vorstellungskreis nachgebildeten Gesetze übergehen, wie sie

[1]) Milner, Phil. Mag. [6] Bd. 23 (1912), p. 551; Bd. 25 (1913) p. 743.

Digitized by Google

etwa durch die Gleichung 1b dargestellt, für die von uns als Gruppe C zusammengefaßten Systeme gelten.

2. Es muß die Fähigkeit besitzen, entsprechend der jeweiligen Individualität des untersuchten Systems in dem Zustandsdiagramm eine beliebige Anzahl von Wendepunkten zum Ausdruck zu bringen, d. h. die Form einer mathematischen Gleichung beliebigen Grades annehmen können.

3. Erscheint es erwünscht, daß es der Vorstellung Rechnung trägt, daß wir es in diesen Systemen mit einem kinetischen Gleichgewicht zwischen einem Anteil der Komponente b, die frei beweglich ist und dem Restanteil derselben Komponente, die chemisch an feste Ortslagen gebunden ist, zu tun haben (s. diesbezüglich auch den Vorstellungskreis S. 23). Der gemessene Dampfdruck würde demnach als eine Superposition des Partial-Dampfdruckes des jeweilig frei beweglichen Anteiles und des Partial-Dampfdruckes des ortsfest in chemischer Bindung befindlichen Anteiles sein[1]).

Allen diesen Anforderungen entspricht eine Gesetzmäßigkeit, die in der wesentlichen Form mit dem Massenwirkungsgesetz übereinstimmt. In den beiden Grenzfällen, in denen nämlich der Wert der Reaktionskonstante $= 0$, bzw. $= \infty$ wird, wird die Komponente b vollständig auf die Seite der freien Beweglichkeit bzw. vollständig auf die Seite der ortsfesten chemischen Bindung verlegt. — Ferner ergibt sich bei dieser Art von Gesetzmäßigkeit je nach der Anzahl der Moleküle, die an den einzelnen innerhalb der festen homogenen Phase sich abspielenden chemischen Reaktionen teilnehmen, sowie je nach der Anzahl solcher übereinander gelagerter Einzelreaktionen eine Zustandsgleichung wechselnden Grades. — Schließlich sei noch erwähnt, daß es der oben unter 3. angedeutete Vorstellungskreis war, der auf Grund molekularkinetischer Überlegungen die Forderung nach Aufstellung eines dem Massenwirkungsgesetz in der Leistung ebenbürtigen Gesetzes stellte.

Gegen eine unmittelbare Einführung des Massenwirkungsgesetzes selbst können allerdings Bedenken erhoben werden, wie sie bei dessen Anwendung auf starke Elektrolyte auch bestehen.

Es scheint mir jedoch, daß hier vorerst einmal das Hauptgewicht auf die Problemstellung zu legen ist und vor allem auf den Hinweis, daß hier bereits ein für eine eingehendere theoretische Behandlung vielleicht bereits

---

[1]) Dieser letztere Partial-Dampfdruckwert darf natürlich nicht mit dem fiktiven Wert identifiziert werden, den die betreffende Verbindung hätte, wenn sie als homogener, in allen Molekülen gleichartiger chemischer Stoff vorliegen würde; in unserem Fall variiert die Konzentration der Moleküle dieser chemischen Verbindung innerhalb der festen homogenen Phase ständig während des Abbaues und dementsprechend muß auch ihr Partialdruck wechseln, mit dem sie sich an der Bildung des Gesamtdampfdrucks beteiligt.

Digitized by Google

ausreichendes experimentelles Material vorliegt. Versuche zu einer genaueren Beschreibung der hier obwaltenden Gesetze und Abhängigkeiten schon jetzt mitzuteilen, wäre aber gerade wegen des Mischlingscharakters dieser Gruppe wohl insolange verfrüht, als nicht die für die Erscheinungsgruppe C aufgestellten Grundlagen auch von anderer Seite ihre Kritik bzw. Neuformulierung gefunden haben.

Diese Gruppe B dürfte wohl in vielen Stoffklassen zahlreiche Vertreter aufweisen. Sicher zu stehen scheint mir, daß die Angaben von stöchiometrischen Zusammensetzungen in dieser Gruppe zwar einer inneren Bedeutung nicht mehr entbehren — wie etwa bei den Vertretern der Gruppe C —, daß sie aber prinzipiell gleichbedeutend sind mit der Angabe über die stöchiometrische Zusammensetzung der als Produkt von Solvatreaktionen in einer flüssigen Lösung auftretenden Verbindungen. In diesem Sinne wäre wohl möglicherweise eine größere Anzahl von stöchiometrischen Formelangaben der Literatur für feste Stoffe einer Überprüfung zu unterziehen[1]).

Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena.

---

[1]) So z. B. die auch von mir selbst propagierte Formel H_2WO_4 für die gelbe Wolframsäure u. v. a. m. — —

Anmerkung: Während der Druckkorrektur beigefügter Zusatz, betreffend die Anwendung der osmotischen Theorie auf das Lithiumhydrid (s. diese Abhandlung S. 15 u. 30): Das Chem. Zentralbl. 1924, I, S. 2490 bringt in einem Referat einer Abhandlung von J. M. Byvoet (X-Strahlenuntersuchung über die Kristallstruktur des Lithiums und Lithiumhydrids) die Angabe: „Im Gegensatz zu dem Li liegt beim LiH eine heteropolare Bindung vor. Doch kann der Ort des H-Atoms im Gitter experimentell nicht festgelegt werden."

Digitized by Google

Gruppe A

1 $H_2O/LiCl$ (Isobar) $p = 10\,mm$

2 H_2O/LiJ (Isobar) $p = 7\,mm$

3 $H_2O/CaSO_4$ (Isobar) $p = 7\,mm$

4 H_2O/MoO_3 gealtert (Isobar) $p = 13\,mm$

5 NH_3/SrJ_2 (Isotherm)

6 NH_3/Sr (Isotherm) $t = 0°$

Gruppe B

7 $H_2O/K_2RuCl_5(B)$ (Isobar) $p = 7\,mm$

8 H_2O/MO_3 (Isobar) $p = 13\,mm$

9 H_2O/WO_3 (Gelbe Wolframsäure) (Isobar) $p = 13\,mm$

10 $H_2O/Ca_4B_{10}O_{19}$ Pandermit (Isobar) $p = 7\,mm$

11 $H_2O/Ca_2B_6O_{11}$ Colemanit (Isobar) $p = 7\,mm$

12 NH_3/CHJ_3 (Isotherm) $t = -30°$

13 NH_3/AgJ (Isotherm) $t = -41{,}5°$

14 NH_3/SrN (Isotherm) $t = 0°$

15 H_2O/Heulandit (Isobar) $p = 7\,mm$

16 H_2O/Sb_2O_5 (Isotherm) $t = 15°$

17 H_2O/MoO_3 (frisch bereitet) (Isobar) $p = 13\,mm$

18 H_2O/SiO_2 C_6H_6/SiO_2 (Isotherm) $t = 15°$

19 H_2O/SnO_2 (Isobar)

Gruppe C

20 H_2O/WO_3 Weiße Wolframsäure α (Isobar) $p = 13\,mm$

21 H_2O/WO_3 Weiße Wolframsäure β (Isobar) $p = 13\,mm$

22 O_2/MO_2 (Isotherm) $t = 897°C$

23 H_2/Li (Isotherm) $t = 400°C$

24 NH_3/MgJ_2 (Isotherm) $t = 215°C$

25 $NH_3/MgBr_2$ (Isotherm) $t = 98°$

26 H_2O/Al_2O_3 (Isobar)

Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin

Digitized by Google

THE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF ILLINOIS

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie
herausgegeben von **Professor Dr. A. Eucken, Breslau**

Band 18 Heft 2

Über die Bildung von Chinon-imiden und Phenoxazonen aus o-Amino-phenolen

Nach Versuchen
von E. Mürbe †, K. Saurwein, G. Deines und J. Schornstein

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg)

von

K. v. Auwers

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1924

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1924, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

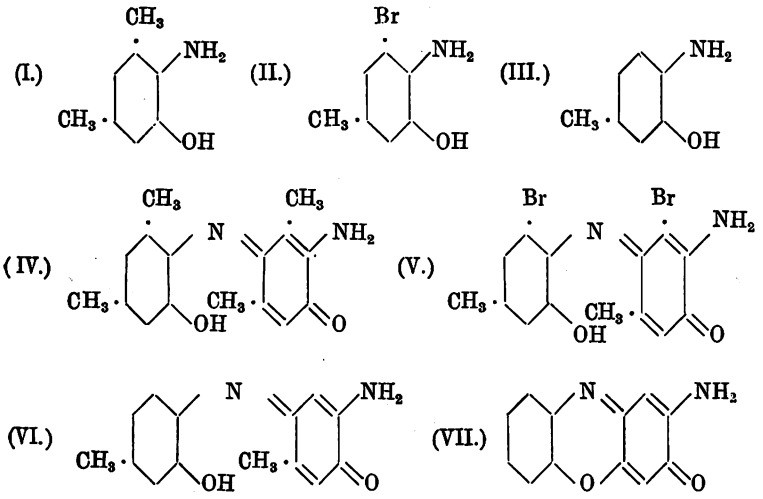
Inhaltsübersicht

	Seite
Theoretischer Teil	5—18
Experimenteller Teil	18—45
I. Versuche mit Derivaten des sym. m-Xylenols	19—24
II. Versuche mit Derivaten des Hemellithenols und Isopseudocumenols	24—27
III. Versuche mit Chlor- und Brom-Derivaten des o-Aminophenols	27—35
IV. Versuche über Derivate des Phenols mit negativen Substituenten	35—38
V. Versuche mit Derivaten des o-Kresols	38—41
VI. Versuche mit Derivaten von Xylenolen	41—44
VII. Verschiedenes	44—45

Digitized by Google

Digitized by Google

Milde Oxydationsmittel verwandeln, wie seinerzeit[1]) gezeigt wurde, die Phenole I—III in die bicyclischen Verbindungen IV—VI, die man sich durch Polymerisation zunächst gebildeter monomolekularer ortho-Chinon-imide entstanden denken kann.

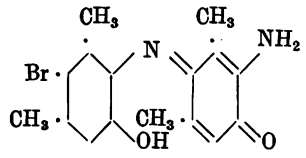


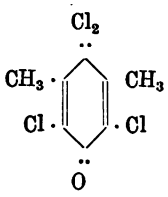
Die Bildung des ersten der 3 dimeren Chinon-imide leuchtet ohne weiteres ein. Weniger verständlich erscheint es, warum die Reaktion auch in den beiden anderen Fällen auf dieser Stufe Halt macht. Zincke und Hebebrand[2]) erhielten nämlich durch vorsichtige Oxydation von o-Aminophenol einen Körper, von dem O. Fischer und Jonas[3]) später nachwiesen, daß er ein Aminophenoxazon von der Formel VII ist. Derartige Verbindungen könnten aber auch aus den Chinon-imiden V und VI durch Austritt von Bromwasserstoff oder Wasserstoff entstehen, wenn man sich den chinoiden Ring um 180° gedreht denkt; nur würde die Amidogruppe in diesen Gebilden eine andere Stellung einnehmen.

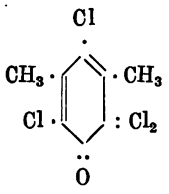
[1]) Auwers, Borsche und Weller, B., Bd. 54, p. 1291 (1921).
[2]) A. Bd. 226, p. 61 (1884).
[3]) B. Bd. 27, p. 2784 (1894).

Digitized by Google

Es war zu prüfen, ob auch andere, zum Hydroxyl des Phenols meta-ständige Substituenten die gleiche hindernde Wirkung ausüben wie ein Alkyl. Gleichzeitig wurden die früheren Versuche noch nach einer anderen Richtung hin fortgesetzt. Es war nämlich festgestellt worden, daß auch das para-Bromderivat des Phenols I, des o-Amino-sym. m-xylenols, mit gleicher Leichtigkeit wie die Stammsubstanz zu einem dimeren Chinonimid (VIII) oxydiert wird, obwohl hierbei je eines von zwei Molekülen

(VIII.) 

(IX.) 

(X) 

sein Bromatom abstoßen muß. Es war von einigem Interesse zu untersuchen, wie weit die Neigung zur Bildung dieser Körper geht, d. h. welche anderen Elemente und Radikale etwa in ähnlicher Weise bei dieser Reaktion zum Austritt gezwungen werden.

Es sei zunächst kurz über ein paar solche Versuche berichtet! Daß das p-Chlor-o-amino-sym. m-xylenol sich ebenso verhalten würde, wie die gebromte Verbindung, war von vornherein wahrscheinlich und wurde durch den Versuch bestätigt. In diesem Fall erwies sich die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel sehr zweckmäßig, denn es kürzte die Zeitdauer der Reaktion gegenüber der Oxydation mit fertigem Sauerstoff außerordentlich ab. Indessen lassen sich in dieser Hinsicht keine allgemeinen Regeln aufstellen: ob mit Sauerstoff oder Luft oder Wasserstoffsuperoxyd, ob bei Zimmer- oder Wasserbadtemperatur, ob in Anwesenheit von Lauge oder Ammoniak oder Ammoncarbonat die Reaktion bei den einzelnen Aminophenolen am glattesten verläuft, muß in der Regel ausgeprobt werden. Einzelheiten hierüber finden sich bei der Beschreibung der Versuche.

Das einfach gechlorte Chinon-imid (nach VIII) ähnelt in seinen Eigenschaften weitgehend dem früher beschriebenen Bromderivat.

Von den präparativen Arbeiten, die zur Synthese dieser Verbindung dienten, sei erwähnt, daß die Darstellung des p-Chlor-sym. m-xylenols

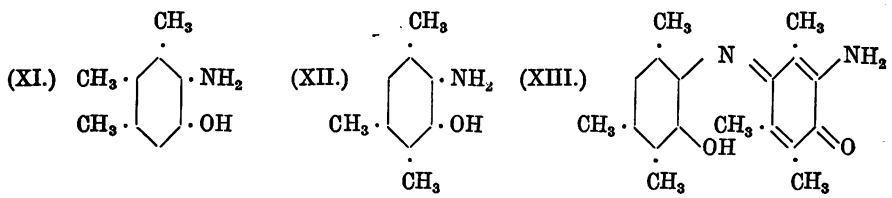
Digitized by Google

durch Einwirkung von freiem Chlor auf die Stammsubstanz nur bei besonders vorsichtigem Arbeiten gelingt. Andernfalls bildete sich regelmäßig eine Substanz, die trotz ihres einheitlichen Aussehens und ihres konstanten Schmelzpunktes den Analysen zufolge eine Mischverbindung von Mono- und Dichlorxylenol war. Auch bei chemischen Umsetzungen, beispielsweise bei der Benzoylierung, blieb anscheinend die Mischverbindung erhalten, denn es entstand wiederum eine konstant schmelzende Substanz mit einem Chlorgehalt, der zwischen den für ein Mono- und ein Biderivat berechneten Werten lag. Näher untersucht wurden diese Verhältnisse nicht.

Das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf sym. m-Xylenol bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur ist ein Tetrachlorderivat; ob ihm Formel IX oder X zukommt, wurde nicht zu entscheiden versucht.

Kondensiert man o-Aminophenole mit Nitrosobenzol, so entstehen neben den normalen Reaktionsprodukten, den Oxyazobenzolen, Triphendioxazine, wobei unter Umständen Substituenten, die sich in para-Stellung zum Hydroxyl der angewandten Phenole befinden, aus einem Teil der Moleküle herausgeworfen werden[1]). Dies wurde für die Nitro-, Cyan- und Carboxalkylgruppe festgestellt. Man konnte daher erwarten, daß sich das p-Cyan-o-amino-sym. m-xylenol bei der Oxydation dem entsprechenden Chlor- und Bromderivat anschließen, d. h. unter Abspaltung eines Teils der Cyangruppen in ein Monocyan-amino-chinon-imid übergehen werde. Dies trifft jedoch nicht zu, denn jenes Cyanphenol läßt sich unter den üblichen Bedingungen nicht zu einem dimeren Chinon-imid oxydieren. Da diese Chinon-imide eine Vorstufe für die Entstehung von Triphendioxazinen darstellen, kann man den Unterschied nicht auf eine größere Neigung zur Bildung der letztgenannten Körpergruppe zurückführen. Vielmehr scheinen die beiden Methyle neben dem Cyan seinen Austritt zu erschweren; gleichzeitig ist aber aus den Versuchen zu schließen, daß das Cyan fester am Kern haftet als Chlor und Brom. Über diese Fragen sollen noch weitere Versuche angestellt werden.

Daß auch para-ständiges Alkyl nicht abgespaltet wird, überrascht nicht, sondern war als wahrscheinlich vorauszusehen. Das o-Aminohemellithenol (XI) läßt sich daher nicht in ein dimeres Chinon-imid



[1]) Auwers und Röhrig, B., Bd. 30, p. 988 (1897).

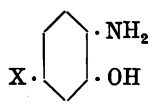
Digitized by Google

überführen, oder zum mindesten nur sehr schwierig. Es wurden nämlich bei lange andauernder Einwirkung oxydierender Stoffe schließlich geringe Mengen einer Substanz erhalten, in der möglicherweise ein Chinon-imid vorlag, doch blieb dies, ebenso wie der Ursprung des Produktes, zweifelhaft; von einer auch nur einigermaßen glatt verlaufenden Oxydation des Aminophenols konnte jedenfalls hier keine Rede sein.

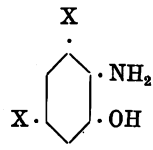
Dagegen geht das isomere o-Amino-isopseudocumenol (XII) mit größter Leichtigkeit in das Hexamethyl-amino-chinon-imid XIII über, das alle typischen Eigenschaften dieser Verbindungen zeigt.

Nach diesen Versuchen wandte man sich der Frage zu, ob nur metaständiges Alkyl die Umwandlung primär entstandener Chinon-imide in Phenoxazone zu hindern vermag, oder ob andere Substituenten ähnlich wirken können. Zu diesem Zweck wurde das Verhalten der o-Aminoderivate des m-Chlor und m-Bromphenols (XIV) sowie des mm-Dichlor- und mm-Dibromphenols (XV) bei der Oxydation in alkalischen oder indifferenten Medien untersucht.

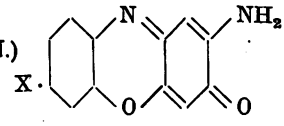
(XIV.)



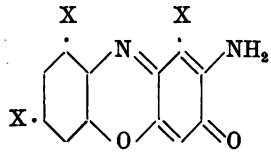
(XV.)



(XVI.)



(XVII.)



In allen Fällen entstanden unter Austritt von 1 Molekül Halogenwasserstoff in glatter Reaktion Amino-phenoxazone, deren Struktur den Formeln XVI und XVII entspricht. Jeder Zweifel über die Natur der Oxydationsprodukte war schon durch die Analysen ausgeschlossen, da die Phenoxazone ein Atom Halogen weniger enthalten als die dimeren Chinonimide, aus denen sie entstehen. In anderen Fällen, wo es sich nur um das mehr oder minder von zwei Wasserstoffatomen handelt, und die analytische Unterscheidung daher unter Umständen weniger sicher ist, läßt sich eine Entscheidung auf Grund folgender Merkmale treffen:

Schon äußerlich kann man in manchen Fällen die Vertreter der beiden Körpergruppen an ihrer Farbe erkennen, denn die Amino-phenoxazone sind stets tief gefärbt, meist rot in seinen verschiedenen Schattierungen, während einfachere dimere Chinon-imide rein gelb, orangegelb oder ziegelrot aussehen. Indessen sind die Halogenderivate solcher Chinon-imide z. T.

Digitized by Google

ebenso stark gefärbt wie die Phenoxazone, so daß bei tiefer Färbung der Oxydationsprodukte ihre Zugehörigkeit zu der einen oder der anderen Gruppe zunächst fraglich bleibt.

Bessere Kennzeichen bieten Schmelzpunkt und Löslichkeit, denn die Phenoxazone schmelzen in der Regel etwa 100° höher als ähnlich gebaute Chinon-imide und sind viel schwerer löslich als diese. Auch unterscheiden sich die beiden Arten von Körpern meist durch ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: die Chinon-imide lösen sich in ihr mit orangeroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser allmählich in orangegelb und gelb übergeht, ohne daß eine Ausscheidung stattfindet; die Lösung der Phenoxazone in der Säure sieht jedoch in der Regel malvenfarbig aus; beim Verdünnen schlägt die Farbe in kirschrot um, und die ursprüngliche Substanz fällt mehr oder weniger vollständig in rostroten Flocken aus. Mitunter werden aber auch Phenoxazone von konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe aufgenommen, jedoch erfolgt auch in solchen Fällen beim Verdünnen der Umschlag in kirschrot, und in dünneren Schichten tritt der charakteristische, malvenartige violette Farbton deutlich auf. Man wird daher auf Grund dieser Probe selten im Zweifel sein, mit was für einer Art von Substanz man es zu tun hat, zumal wenn man Lösungen von Vergleichssubstanzen zur Hilfe nimmt.

Chemisch unterscheiden sich die Phenoxazone von den Chinon-imiden erstens dadurch, daß sie schwächere Basen sind, sich daher nicht in verdünnten Säuren lösen. Zweitens sind sie erheblich beständiger gegen Laugen, auch in der Hitze, und werden durch Säuren bei höherer Temperatur nicht gespaltet, während man aus den Chinon-imiden auf diesem Wege die ursprünglichen Aminophenole zurückgewinnen kann. Ferner lassen sich die Chinon-imide, die neben ihrer Amidogruppe ein Hydroxyl enthalten, durch Essigsäureanhydrid in Diacetylverbindungen verwandeln, während aus den Phenoxazonen, denen das Hydroxyl fehlt, nur Monoacetate entstehen. Weiter verbinden sich, wie früher berichtet, die Chinon-imide mit salzsaurem Semicarbazid zu alkalilöslichen Körpern, in denen wahrscheinlich Azocarbonamide von Diphenylaminderivaten vorliegen; die Aminophenoxazone reagieren dagegen weder mit freiem, noch mit salzsaurem Semicarbazid. Ähnlich sind sich Phenoxazone und Chinon-imide in ihrem Verhalten gegen aromatische Aldehyde und Aminophenole, denn bei höherer Temperatur kondensieren sie sich mit diesen Körpern. Aus den Phenoxazonen entstehen dabei, wie bereits O. Fischer und Hepp[1]) feststellten, Benzylidenderivate und Triphendioxazine. Ob die Kondensationsprodukte der Chinon-imide

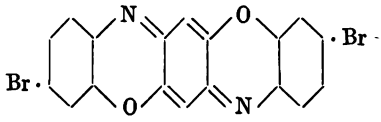
[1]) B., Bd. 28, p. 298 (1895).

Digitized by Google

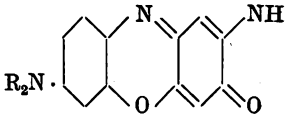
sich noch von diesen selbst ableiten, oder ob die bei hoher Temperatur verlaufende Reaktion zur Bildung von Phenoxazon- und Triphendioxazinabkömmlingen führen kann, mag vorläufig dahingestellt bleiben, da die betreffenden Produkte bisher nur flüchtig untersucht wurden.

Übrigens treten Triphendioxazine auch bei der alkalischen Oxydation meta-substituierter o-Aminophenole auf. Beispielsweise erhält man aus dem m-Brom-o-aminophenol, gleichgültig ob man es mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit Luftsauerstoff oxydiert, regelmäßig Gemische von Monobrom-amino-phenoxazon XVI und dem Dibrom-triphendioxazin XVIII.

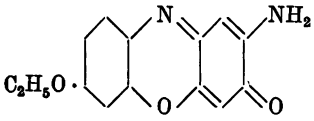
(XVIII.)



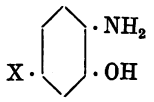
(XIX.)



(XX.)



(XXI.)



Die Triphendioxazine erkennt man leicht daran, daß sie sich in Schwefelsäure im Gegensatz zu den Chinon-imiden und Amino-phenoxazonen stets mit rein blauer Farbe lösen und beim Verdünnen mit Wasser vollständig wieder ausfallen. Da sie in den gebräuchlichen organischen Mitteln so gut wie unlöslich sind, bleiben sie beim Auskochen der gemischten Oxydationsprodukte mit Toluol oder ähnlichen Mitteln in annähernd reinem Zustand zurück; sie erteilen jedoch jenen Medien, in die sie spurenweise hineingehen, eine starke grünliche Fluoreszenz, die bereits von Seidel[1]) als charakteristisch hervorgehoben wurde.

Die besprochene Bildung von Aminophenoxazonen aus o-Aminophenolen mit meta-ständigem Halogen ist ein Gegenstück zu der Entstehung dimerer Chinon-imide aus den para-Halogenderivaten von Aminophenolen; beide Prozesse vollziehen sich mit gleicher Leichtigkeit. Im übrigen können die so entstandenen Chinon-imide, wenn ihre Struktur es erlaubt, gleich dem einfachsten o-Aminophenol durch weitergehende Oxydation ebenfalls in Aminophenoxazone übergehen; man erhält daher aus m- und aus p-Chlor-o-aminophenol letzten Endes isomere Monochlor-amino-phenoxazone. Beispiele hierfür sind kürzlich von Korczynski und Obarski[2]) beschrieben worden.

---

[1]) B., Bd. 23, p. 184 (1890).

[2]) Bl. [4], Bd. 33, p. 1823 (1923).

Digitized by Google

Auch andere Substituenten als Halogene können aus der meta-Stellung abgespaltet werden, wenn dies für die Bildung von Phenoxazonen erforderlich ist. So bewies Möhlau[1]), daß das 5-Dimethyl- und das 5-Diäthyl-2-aminophenol in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft unter Austritt eines Diäthylaminorestes zu Mono-[dialkyl-amino]-aminophenoxazonen (XIX) oxydiert werden, und Henrich[2]) erhielt beispielsweise aus dem 5-Aethoxy-2-amino-phenol das Aethoxy-aminophenoxazon von der Formel XX, wobei ein Molekül Alkohol aus 2 Molekülen des Aminophenols abgespaltet wird.

Anders verhalten sich dagegen wider Erwarten o-Aminophenole, die in meta-Stellung zum Hydroxyl einen stark negativen Substituenten besitzen. Als man versuchte, die Phenole vom Schema XXI, wo X CN, NO_2, CO_2H und CO_2CH_3 bedeuten kann, nach den üblichen Methoden zu oxydieren, erhielt man trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen weder dimere Chinon-imide, noch Amino-phenoxazone, sondern die Reaktion verlief in anderem Sinn und führte in den meisten Fällen zu amorphen, dunkelbraunen oder schwarzen Produkten, aus denen keine gut definierten Substanzen gewonnen werden konnten. Das Ausbleiben charakteristischer Färbungen mit konz. Schwefelsäure zeigte an, daß diese Produkte keine Chinon-imide und Phenoxazone enthielten. Nur bei der Oxydation der p-Amino-m-oxybenzoesäure bildete sich neben anderen Substanzen eine Triphendioxazin-dicarbonsäure. Es gelang zwar nicht, die Verbindung in analysenreinem Zustand zu gewinnen, aber ihre Eigenschaften, insbesondere ihre Löslichkeit in Soda und die Fähigkeit, sich mit tiefblauer Farbe in Schwefelsäure zu lösen, bewiesen ihre Natur mit genügender Deutlichkeit.

Von den bisher besprochenen o-Aminophenolen sind die Derivate des Stammkörpers, in deren Molekülen sich ein Methyl in 5-Stellung zum Hydroxyl befindet, die einzigen, die sich glatt zu dimeren Chinon-imiden oxydieren lassen. Um diese Tatsache verständlich zu machen, könnte man annehmen, daß das Methyl der einen Molekülhälfte von dem Hydroxyl der anderen angezogen wird, und die beiden Sechsringe dadurch in der durch das Schema XXII wiedergegebenen Lage festgehalten werden, in der ein Ringschluß zum Phenoxazon unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen nicht möglich ist. Trifft dies zu, so wird man erwarten dürfen, das gleiche Verhalten auch bei denjenigen m-Methyl-o-aminophenolen wiederzufinden, bei denen sich das Methyl in der anderen meta-, d. h. der 3-Stellung zum Hydroxyl befindet.

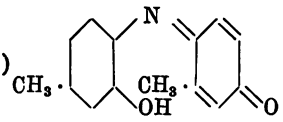
---

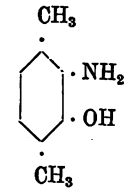
[1]) B., Bd. 25, p. 1061ff. (1892).

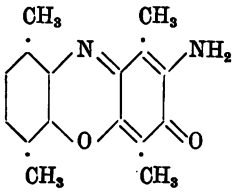
[2]) Henrich u. Schierenberg, J. pr. [2], Bd. 70, p. 329 (1904).

Digitized by Google

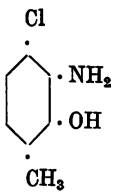
Der leichteren Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials halber haben wir diese Frage nicht an dem betreffenden o-Aminokresol, sondern am o-Amino-p-xylenol (XXIII) geprüft. Der Erfolg war, daß nicht ein Chinon-imid, sondern das vierfach methylierte Amino-phenoxazon (XXVI) entstand, und zwar sehr glatt. Die beiden meta-Stellungen in den Aminophenolen sind also für den fraglichen Prozeß nicht gleichwertig.

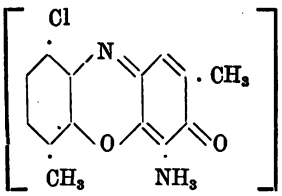
(XXII.) 

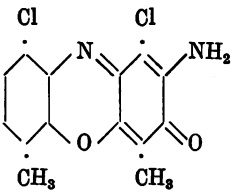
(XXIII.) 

(XXIV.) 

Bestätigt wurde dieses Ergebnis durch Versuche mit dem 3-Chlor-6-methyl-2-aminophenol (XXV). Nach dem Verlauf der Oxydation bei den bisher untersuchten halogenierten Aminophenolen lag der Gedanke nahe, daß auch in diesem Falle die Bildung eines Amino-phenoxazons unter Austritt von Halogenwasserstoff zustande kommen, also das einfach gechlorte Amino-phenoxazon XXVI entstehen werde. Statt dessen bildete sich aber unter Wegoxydation von 2 Wasserstoffatomen das zweifach gechlorte Amino-phenoxazon XXVII.

(XXV.) 

(XXVI.) 

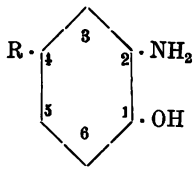
(XXVII.) 

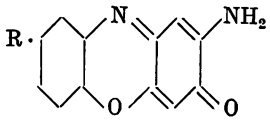
Damit sind die tatsächlichen Verhältnisse klargelegt: soll ein Phenoxazon entstehen, so muß sich in para-Stellung zur Aminogruppe des Phenols

Digitized by Google

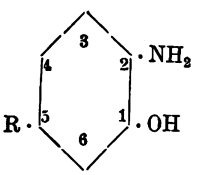
ein abspaltbares Element oder Radikal befinden, das jedoch gleichzeitig die primäre Bildung eines dimeren Chinon-imids nicht hindern darf. Ein solches indifferentes, fest haftendes Radikal ist das Methyl und voraussichtlich wird dies auch für andere Alkyle gelten; stark negative Substituenten an jener Stelle lenken dagegen die Oxydation in andere Bahnen. Ein in para-Stellung zum Hydroxyl befindlicher Substituent spielt nur insofern eine Rolle, als er abspaltbar sein muß, um die Entstehung eines dimeren Chinon-imids zu ermöglichen.

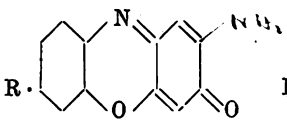
Das Gesamtergebnis der bisherigen Versuche läßt sich etwa in folgende Regeln zusammenfassen:

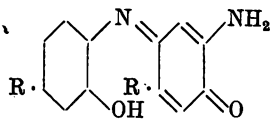
(A.) 

(B.) 

1. Ein Phenol von der Konstitution A wird in indifferenter oder schwach alkalischer Lösung durch fertigen Sauerstoff oder Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd zu einem Amino-phenoxazon B oxydiert, wenn R = H, Cl, Br, J ist; es bleibt unverändert oder wird anderweitig umgewandelt, wenn R = CH_3 ist. Noch offen ist die Frage, wie sich solche Phenole verhalten, in denen R = NO_2, CN, CO_2H usw. ist. In dem einen, bisher untersuchten Fall hinderte die Cyangruppe wie Methyl, doch mag hierbei die hemmende Wirkung benachbarter Substituenten mitgespielt haben. Es müssen daher noch Versuche mit einfacher gebauten Phenolen angestellt werden.

(C.) 

(D.) 

(E.) 

2. Ein Phenol von der Struktur C wird unter denselben Bedingungen gleichfalls zu einem Amino-phenoxazon D oxydiert, wenn R = H, Cl, Br, J, OK, NR_2 ist; es geht in ein Chinon-imid E über, wenn R = CH_3 ist; es wird andersartig verändert, wenn R = NO_2, CN, CO_2H, CO_2R ist.

3. Eintritt indifferenter oder schwach negativer Substituenten in Stellung 3 oder 6 oder in beide ändert im Verhalten der Phenole A und C nichts Wesentliches, soweit nicht etwa sterische Hinderungen auftreten.

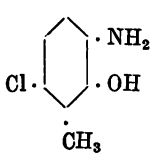
Digitized by Google

Wie sich Phenole verhalten werden, die in 4- und 5-Stellung Substituenten RR′ enthalten, läßt sich aus Regel 1 und 2 theoretisch ableiten, doch wird es zweckmäßig sein, durch Stichproben festzustellen, wieweit diese Schlußfolgerungen tatsächlich zutreffen.

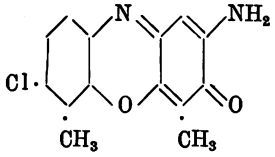
Die oben gegebenen Regeln gestatten den Verlauf der Oxydation eines o-Amino-phenols in vielen Fällen mit einiger Wahrscheinlichkeit vorauszusagen und die Konstitution bereits früher beschriebener, aber nicht sicher oder nicht richtig gedeuteter Verbindungen aufzuklären.

Ein Beispiel für das erste wurde durch die Untersuchung des 6-Methyl-5-chlor-2-amino-phenols (XXVIII) erbracht, das im Gegensatz zu dem oben besprochenen Isomeren, dem entsprechenden 3-Chlorderivat (XXV) auf Grund von Regel 2 unter Verlust von einem Chloratom in das Amino-phenoxazon (XXIX) übergehen mußte, was auch tatsächlich der Fall war.

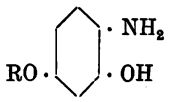
(XXVIII.)



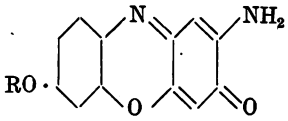
(XXIX.)



(XXX.)



(XXXI.)



Den Nutzen der Regeln für die Konstitutionsermittelung erkennt man z. B. an einigen von Henrich und seinen Schülern beschriebenen Verbindungen. Durch Oxydation des o-Amino-monomethyl- und -monoäthyl-resorcins vom Schema XXX erhielt Henrich[1]) Verbindungen, die er zutreffend als Phenoxazinderivate auffaßte, ohne jedoch im einzelnen unter den verschiedenen möglichen Formeln eine bestimmte Auswahl treffen zu können. Es unterliegt jetzt keinem Zweifel mehr, daß diese Körper der Formel XXXI entsprechen, die bereits von Henrich und Schierenberg[2]) neben anderen in Betracht gezogen wurde.

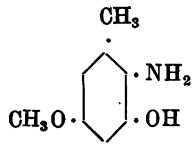
Für die Oxydation des homologen o-Amino-orcin-monomethyläthers (XXXII) nehmen Henrich und Schierenberg[3]) ohne Angabe von Gründen einen anderen Verlauf an, als für das analoge Resorcinderivat.

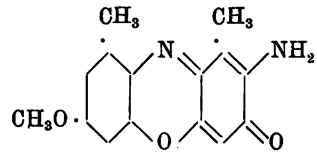
---

[1]) B., Bd. 30, p. 1107 (1897); Henrich und Rhodius, B., Bd. 35, p. 1482 (1902).
[2]) J. pr. [2], Bd. 70, p. 330 (1904).
[3]) A. a. O., S. 365f.

Digitized by Google

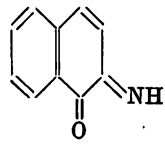
Nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen kann man jedoch mit Bestimmtheit behaupten, daß die Reaktion nach dem gleichen Schema wie bei dem niedrigeren Homologen verlaufen wird, dem Oxydationsprodukt des Amino-orcinäthers also die Formel XXXIII zukommt[4]).

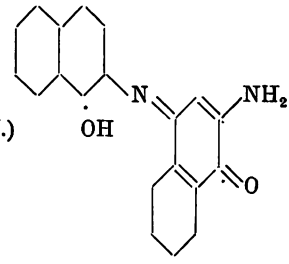
(XXXII.) 

(XXXIII.) 

Um einen der Henrichschen Körper aus eigener Anschauung kennen zu lernen, oxydierten wie den o-Amino-resorcin-monomethyläther (XXX) durch Schütteln mit Sauerstoff in dünner alkalischer Lösung und fanden, daß das entstandene Amino-phenoxazon nicht nur der von Henrich gegebenen Beschreibung, sondern auch den anderen von uns gewonnenen Oxydationsprodukten entsprach.

Auch auf die Konstitution der tief violetten Verbindung, die Liebermann und Jacobson[1]) durch Oxydation des 2-Amino-1-naphthols mit dem Sauerstoff der Luft erhielten, fällt jetzt Licht. Die genannten Autoren erblickten in der Substanz das monomolekulare Chinon-imid XXXIV. Die Eigenschaften des Körpers machen es jedoch wahrscheinlich,

(XXXIV.) 

(XXXV.) 

daß diese Formel zu verdoppeln ist und in der Substanz das dimere Chinon-imid XXXV vorliegt. Die Bildung eines Phenoxazons ist ausgeschlossen, wie ein Blick auf die Formel lehrt; dem entspricht, daß der Körper mit salzsaurem Semicarbazid eine alkalilösliche Verbindung liefert, eine Reaktion, die, wie oben bemerkt, zu den charakteristischen Unterscheidungsmerkmalen für jene Chinon-imide gehört.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Formeln, die oben für die aus einfach und zweifach halogenierten Phenolen entstehenden

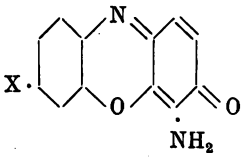
---

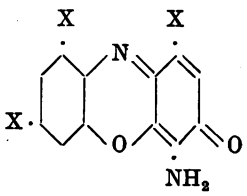
[1]) Dieselbe Formel ist neuerdings auch von Korczynski und Obarski (a. a. O., S. 1826) befürwortet werden.

[2]) A., Bd. 211, p. 55 (1882).

Digitized by Google

Amino-phenoxazone aufgestellt wurden, erst durch die jetzt erkannten Regeln ihre volle Sicherheit erlangen, denn vorher hätten die Symbole XXXVI und XXXVII für diese Verbindungen die gleiche Berechtigung gehabt.

(XXXVI.) 

(XXXVII.) 

Die Oxydation der o-Amino-phenole wird, wie auch von anderen Autoren angenommen wurde, mit der Bildung monomolekularer Chinon-imide beginnen. Daß bei der Zusammenlagerung je zweier Moleküle dieser Substanzen dimere para-Derivate entstehen, ist verständlich, da erfahrungsgemäß die zu einer Hydroxyl- oder Aminogruppe para-ständigen Wasserstoffatome im Benzolkern durch besondere Beweglichkeit ausgezeichnet sind. Warum der Zusammenschluß der Moleküle in para-Stellung zum Hydroxyl und nicht zur Aminogruppe des Phenols erfolgt, läßt sich vorläufig nicht sagen. Übrigens ist es fraglich, ob die Kondensation ausschließlich in diesem Sinn erfolgt. Quantitative Ausbeuten wurden in keinem Fall erzielt, wenn sie auch nicht selten nur wenig hinter der Theorie zurückblieben. Es ist möglich, daß primär neben den bisher allein isolierten Amino-chinon-monoimiden in wechselnder Menge sich auch Oxy-chinon-diimide bilden, die in den meist alkalischen wässerigen Flüssigkeiten gelöst bleiben und in der Regel wohl rasch weitere Umwandlungen zu Oxy-chinon-monoimiden, Oxy-phenoxazonen und anderen Substanzen erleiden werden. Näher beschäftigt haben wir uns mit dieser Frage noch nicht; möglicherweise sind die dunkelbraunen bis schwarzen, z. T. alkalilöslichen Produkte, die aus gewissen Aminophenolen an Stelle der Chinon-imide und Amino-phenoxazone auftreten, auf diese Weise entstanden.

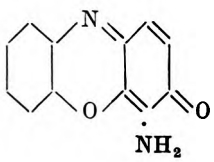
Daß para-ständiges Halogen die Bildung der dimeren Chinon-imide nicht hemmt, ist nicht auffallend, denn man weiß, daß Halogenatome an Stellen, die sie leicht einnehmen, nur locker haften und daher entsprechend leicht wieder entfernt werden können. Ebenso versteht man, daß stark negative Substituenten, die sich in meta-Stellung zum Phenol-hydroxyl befinden, die Entstehung der dimeren Chinon-imide verhindern, denn als Substituenten zweiter Ordnung lockern sie die zu ihnen meta-ständigen Wasserstoffatome, schützen dagegen die ortho- und para-ständigen vor Substitution. Die Nachbarstellung eines solchen Radikals hebt also die Beweglichkeit des Wasserstoffs an der Kondensationsstelle auf, und der Zusammentritt erfolgt deshalb nicht.

Digitized by Google

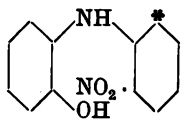
Der Austritt von Wasserstoff, Halogenen sowie Alkoxyl- und Diäthylaminogruppen bei der Umwandlung der dimeren Chinon-imide in Phenoxazone bietet auch nichts Auffälliges, denn diese Elemente und Radikale befinden sich in para-Stellung zu einer Aminogruppe und sind daher verhältnismäßig locker gebunden; auch kennt man aus zahlreichen Beispielen die große Neigung, die für die Bildung von Oxazin-, Thiazin- und ähnlichen Ringen vorhanden ist.

Nicht ohne weiteres verständlich ist dagegen die Tatsache, daß nach den bisherigen Versuchen offenbar ein Hindernis gegen die Bildung von 1-Amino-phenoxazonen (XXXVIII) besteht. Da aromatische Amine in ortho-Stellung kaum weniger leicht substituiert werden als in para-

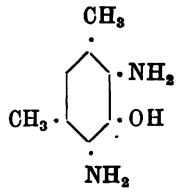
(XXXVIII.)



(XXXIX.)



(XXXX.)



Stellung, die Wasserstoffatome in beiden Positionen also ungefähr gleiche Beweglichkeit haben, sollte man erwarten, daß auch der zur Aminogruppe ortho-ständige Wasserstoff zwecks Bildung eines Phenoxazons durch Oxydation entfernt werden könnte. Und vielleicht noch eher sollte es möglich sein, daß ein Halogenatom, das sich an dieser Stelle befindet, mit dem Wasserstoff des Hydroxyls der anderen Molekülhälfte als Halogenwasserstoff austritt und so den Ringschluß herbeiführt. Das Ausbleiben dieser Reaktionen reiht sich ähnlichen Fällen an, für die es gleichfalls vorläufig an einer befriedigenden Erklärung fehlt. Um nur auf ein besonders nahe liegendes Beispiel hinzuweisen, sei daran erinnert, daß nach Versuchen von Ullmann[1]) nur diejenigen Nitro-oxy-diphenylamine vom Schema XXXIX unter Austritt von salpetriger Säure in Phenoxazine übergehen, die an der durch ein Sternchen bezeichneten Stelle einen Substituenten enthalten, wobei dessen Natur anscheinend gleichgültig ist, denn eine Methyl- und eine Nitrogruppe erweisen sich als gleich wirksam.

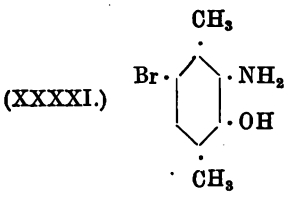
Man wird daher auch nicht erwarten dürfen, daß die Oxydation von o-Amino-phenolen stets so verlaufen wird, wie es die oben gegebenen Regeln vorschreiben. Tatsächlich sind wir bereits auf Fälle gestoßen, die sich den Regeln nicht zu fügen scheinen. Der eine betrifft das o,o-Diamino-sym.

[1]) A., Bd. 366, p. 80 (1909).

Digitized by Google

m-xylenol (XXXX), das sich nicht in ein dimeres Chinon-imid überführen ließ, sondern zu nicht näher definierbaren Produkten oxydiert wurde. Immerhin handelt es sich hier um eine Verbindung von eigenartigem Charakter, deren abweichendes Verhalten nicht allzu sehr zu überraschen braucht. Weit auffallender ist, daß auch das p-Brom-o-amino-p-xylenol (XXXXI)

(XXXXI.)



weder zu einem dimeren Chinon-imid, noch zu einem Phenoxazon oxydiert werden konnte, während die bromfreie Stammsubstanz mit Leichtigkeit in ein Phenoxazon übergeht. Hier sind noch weitere Untersuchungen nötig, um festzustellen, welche Ergänzungen oder Einschränkungen die aufgestellten Oxydationsregeln bedürfen.

Die Durchführung dieser Arbeit erforderte die Darstellung einer beträchtlichen Zahl von Präparaten, die z. T. nicht bequem zugänglich waren. Sehr erleichtert wurde diese Aufgabe durch das Entgegenkommen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und der Höchster Farbwerke, die verschiedene der in Betracht kommenden Ausgangsmaterialien freundlichst zur Verfügung stellten. Den Direktionen beider Werke spreche ich hierfür meinen aufrichtigen Dank aus.

Experimenteller Teil

Die Beschreibung der Versuche erfolgt im allgemeinen nach ihrer zeitlichen Reihenfolge, damit die von den verschiedenen Mitarbeitern behandelten Abschnitte der Untersuchung ihren Zusammenhang behalten, doch ist in einzelnen Fällen der besseren Systematik halber hiervon abgewichen worden. Genauere Angaben über Einzelheiten der Untersuchung sowie über eine Reihe hier fortgelassener Versuche finden sich in den Dissertationen der beteiligten Herren[1]).

[1]) E. Mürbe, Marburg 1920. — K. Saurwein, Marburg 1921. — G. Deines, Marburg 1922. — J. Schornstein, Marburg 1923.

Digitized by Google

I. Versuche mit Derivaten des sym. m-Xylenols

Bearbeitet von E. Mürbe und K. Saurwein

1. p-Chlor-o-amino-sym. m-xylenol (nach II). (M.)

p-Chlor-sym. m-xylenol. In eine Lösung von 61 g Xylenol[1]) in 50 ccm Eisessig leitete man unter Kühlung die berechnete Menge Chlor ein, die nach Graebe aus Salzsäure und Kaliumpermanganat entwickelt wurde. Als man die Lösung, die sich auf etwa 50° erwärmt hatte, auf 0° abkühlte, schieden sich weiße Kristalle aus, die scharf abgesaugt und durch Abpressen auf Ton von öligen Beimengungen befreit wurden. Aus dem Filtrat konnten durch Verdünnen mit Wasser weitere Mengen der Substanz gewonnen werden. Ausbeute: 40 g = 66% d. Th.

Glasglänzende Prismen aus Benzin. Schmelzpunkt 114—115°; Siedepunkt 246°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich. In dünne Natronlauge geht das Phenol leicht hinein, dagegen nicht in Sodalösung.

0,2333 g Sbst.: 14,74 ccm n/10-$AgNO_3$.
C_8H_9OCl. Ber. Cl 22,7. Gef. 22,4.

In der Patentliteratur[2]) wird der Schmelzpunkt des Körpers zu 117° angegeben; Lesser und Gad[3]), die ihn aus Xylenol und Sulfurylchlorid bereiteten, fanden ihn bei 115—116°.

Höher chlorierte Xylenolderivate. Zu einer möglichst konzentrierten Lösung von 40,7 g Xylenol in Tetrachlorkohlenstoff ließ man unter Eiskühlung und ständigem Rühren langsam die für 1 Molgewicht berechnete Menge einer etwa 9prozentigen Lösung von Chlor im gleichen Mittel zutropfen. Die Temperatur stieg hierbei nicht wesentlich über 7°. Nach Stehen über Nacht destillierte man den Tetrachlorkohlenstoff ab und kristallisierte die in reichlicher Menge ausgeschiedenen Kristalle mehrfach aus Benzol und Benzin um, jedoch konnte auf diese Weise kein Produkt von konstantem Schmelzpunkt gewonnen werden. Bei der nun angestellten Destillation ging bis 245° ein gelbes Öl über, dann folgte bei 245—246° die Hauptfraktion, die erstarrte und nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzin konstant bei 77,5—78,5° schmolz. Die Ausbeute betrug nur 12 g.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt, das Rohprodukt jedoch mit Wasserdampf abgetrieben. Diesmal erhielt man 26 g einer Substanz, die nach dreimaligem Umkristallisieren gleichfalls konstant bei 77,5—78,5° schmolz und einheitliche weiße Nadeln bildete. Die Löslichkeits-

[1]) Für alle Versuche wurde ein Präparat der Firma Dr. F. Raschig verwendet, das zuvor destilliert wurde.

[2]) D.R.P. 300321 (1917) und 302013 (1918).

[3]) B., Bd. 56, p. 974 (1923).

Digitized by Google

verhältnisse dieses Produktes waren ähnlich wie die des p-Chlorderivates, auch in bezug auf Laugen und Soda.

0,1911 g Sbst.: 17,31 ccm n/10-$AgNO_3$.
C_8H_9OCl. Ber. Cl 22,7. $C_8H_8OCl_2$. Ber. Cl 37,2. Gef. Cl 32,2.

Nach der Schotten-Baumannschen Methode erhielt man eine Benzoylverbindung, die aus Benzol oder Benzin in farblosen, glasglänzenden Nadeln kristallisierte und konstant bei 113—114° schmolz.

0,1692 g Sbst.: 9,05 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{15}H_{13}O_2Cl$. Ber. Cl 13,6. $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$. Ber. Cl 24,0. Gef. Cl 19,0.

1,3-Dimethyl-2,4,4,6-tetrachlor-cyclohexadien-(2,6)-on-(5) (IX) oder 1,3-Dimethyl-2,2,4,6-tetrachlor-cyclohexadien-(3,6)-on-(5) (X). In eine auf etwa 35° erwärmte Lösung von 12,2 g Xylenol in 50 ccm Eisessig leitete man so lange trockenes Chlor ein, bis kein Chlorwasserstoff mehr entstand. Beim Erkalten schieden sich derbe Kristalle aus, die aus Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden konnten.

Das Ketochlorid schmilzt bei 106—107° und ist in den genannten Stoffen sowie Benzin schwer, in den meisten anderen organischen Mitteln leicht löslich. Von warmer Natronlauge wird es zersetzt.

0,1928 g Sbst.: 29,47 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_8H_6OCl_4$. Ber. Cl 54,6. Gef. Cl 54,2.

p-Chlor-sym. m-xylenol-methyläther. Wurde durch längeres Schütteln einer alkalischen Lösung des Phenols mit Dimethylsulfat gewonnen. Der Äther schied sich zunächst ölig ab, erstarrte aber beim Stehen der Mischung über Nacht oder beim Abkühlen zu großen, wasserklaren Kristallen, die ohne weitere Reinigung den konstanten Schmelzpunkt 22,5—23,5° besaßen. Unter 14 mm Druck siedete der Äther bei 117°; das farblose Öl erstarrte zu Kristallen vom gleichen Schmelzpunkt. Leicht löslich in organischen Mitteln.

0,1985 g Sbst.: 11,48 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_9H_{11}OCl$. Ber. Cl 20,8. Gef. 20,5.

p-Chlor-o-aceto-sym. m-xylenol-methyläther. In eine auf — 10° abgekühlte Lösung von 25 g des eben beschriebenen Äthers und 11,5 g Acetylchlorid in 75 ccm Schwefelkohlenstoff trug man allmählich 19 g Aluminiumchlorid ein und ließ das Gemisch unter häufigem Durchrühren der am Boden ausgeschiedenen gelben, zähen Masse 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Der abgegossene Schwefelkohlenstoff hinterließ beim Verdunsten 7,5 g unveränderten Phenoläther. Das Reaktionsprodukt

Digitized by Google

wurde mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf behandelt; es gingen 17 g = 55% d. Th. an reinem Keton über.

Farblose Prismen aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzpunkt: 76—77°. In den meisten Mitteln leicht löslich.

0,1510 g Sbst.: 7,20 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{11}H_{13}O_2Cl$. Ber. Cl 16,7. Gef. Cl 16,9.

Das Oxim des Körpers bildete sich bei Zimmertemperatur nur langsam; man ließ daher eine mit überschüssigem Alkali versetzte alkoholisch-wässerige Lösung der Komponenten einige Wochen stehen, um sicher zu sein, daß die Umsetzung vollendet war.

Derbe, farblose Nadeln und Tafeln aus Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff. Schmelzpunkt: 134—135°. Schwer löslich in Benzol und wässeriger Natronlauge.

0,1493 g Sbst.: 6,45 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{11}H_{14}O_2NCl$. Ber. Cl 15,6. Gef. Cl 15,3.

p-Chlor-o-aceto-sym. m-xylenol. Da der zugehörige Methyläther durch Digestion mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff nicht verseift wurde, erhitzte man ihn gemischt mit dem Chlorid ohne Lösungsmittel 6 Stunden im Ölbad auf 140—150°, zersetzte das entstandene zähe Produkt mit Eis und behandelte mit Wasserdampf. Die übergegangene feste Substanz befreite man durch Lösen in Natronlauge von Resten unveränderten Äthers, schied das Phenol durch Salzsäure wieder aus und kristallisierte es viermal aus Petroläther um.

Weiße, atlasglänzende, verfilzte Nadeln, die sich bei 105° gelb färbten, bei 106° erweichten und bei 109° klar geschmolzen waren. Leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Mitteln.

0,1615 g Sbst.: 8,12 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{10}H_{11}O_2Cl$. Ber. Cl 17,9. Gef. Cl 17,8.

Das Oxim entstand in alkalischer Lösung im Laufe von 4 Tagen. Weiße Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 138,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol.

0,1009 g Sbst.: 4,78 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{10}H_{12}O_2NCl$. Ber. Cl 16,6. Gef. Cl 16,8.

o-Amino-p-chlor-sym. m-xylenol (nach II). Das eben beschriebene Oxim kochte man mit Salzsäure 1 : 1, bis sich keine Öltröpfchen mehr an den Wandungen des Gefäßes zeigten, dampfte bis zur beginnenden Kristallisation ein, kühlte auf 0° ab, saugte das ausgeschiedene salzsaure Salz ab

Digitized by Google

und setzte durch Natriumsulfitlösung die Base in Freiheit, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol rein war.

0,1509 g Sbst.: 8,72 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_8H_{10}ONCl$. Ber. Cl 20,7. Gef. Cl 20,5.

Weiße, seidenglänzende Blättchen, die sich an der Luft rasch gelb färben. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Schmelzpunkt: 148—149°.

o-Nitro-p-chlor-sym. m-xylenol. Zu einer Lösung von 7,8 g p-Chlorxylenol in 30 ccm Eisessig fügte man unter Kühlung die berechnete Menge Salpetersäure (1 T. konz. HNO_3: 2 T. H_2O), goß die gelbrote Flüssigkeit auf Eis, preßte den orangeroten Niederschlag auf Ton ab und trieb zum Schluß die Substanz mit Wasserdampf über, wobei eine geringe Menge purpurroter Blättchen im Kolben zurückblieb. Das übergegangene Nitrochlor-xylenol kristallisierte man aus verdünntem Alkohol um. Ausbeute: 5 g

Kleine, eigelbe Kriställchen vom Schmelzpunkt 87—89°. Leicht löslich in organischen Mitteln und in warmer Sodalösung. Starke Natronlauge fällt ein gelbrotes Salz aus.

0,1545 g Sbst.: 7,67 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_8H_8O_3NCl$. Ber. Cl 17,6. Gef. Cl 17,6.

Zur Reduktion trug man den Körper in eine siedende Lösung von Zinnchlorür in roher Salzsäure, die mit Alkohol versetzt war, ein. Die Aufarbeitung gestaltete sich am einfachsten, wenn man die Flüssigkeit mit Natronlauge annähernd neutralisierte, darauf das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausfällte, das Filtrat zur Trockne dampfte und den Rückstand mit absolutem Alkohol auszog. Das entstandene Amin erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen.

3,5-Dimethyl-2-amino-benzochinon-(1,4)-[2,4-dimethyl-3-chlor-6-oxyphenyl]-imid-(4) (nach VIII).

a) In eine Lösung von 2 g Amino-chlor-xylenol in 20 ccm 4 proz. Natronlauge, die auf etwa 60° erwärmt wurde, leitete man, unter wiederholtem Abfiltrieren der sich ausscheidenden Niederschläge, so lange Sauerstoff ein, als noch gelbe Flocken ausfielen. Erst nach zwei Tagen war der Prozeß beendet. Aus dem Filtrat ließ sich durch Abstumpfen der Lauge mit schwachen Säuren noch etwas von der gleichen Substanz gewinnen. Das gut ausgewaschene und auf dem Wasserbad getrocknete Produkt, dessen Menge 1,2 g betrug, wurde aus Schwerbenzin umkristallisiert.

b) 2 g Amino-chlor-xylenol schlämmte man unter Zusatz von 40 ccm Wasserstoffsuperoxyd in 200 ccm heißem Wasser auf und leitete einen lebhaften Luftstrom hindurch. Schon nach einer knappen Stunde war die Oxydation vollständig. Die Ausbeute betrug 1½ g.

Digitized by Google

Braunrote, derbe Prismen und Täfelchen aus Benzol; in Pulverform ockergelb. Schmelzpunkt: 188—189°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Wird von alkoholischer Lauge mit gelbroter Farbe aufgenommen und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure sieht bräunlich aus und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb mit schwach grünlicher Fluoreszenz.

0,1311 g Sbst.: 4,11 ccm n/10-$AgNO_3$. — 0,1076 g Sbst.: 3,6 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{16}H_{17}O_2N_2Cl$. Ber. Cl 11,6. Gef. Cl 11,1, 11,9.

2. p-Cyan-o-amino-sym. m-xylenol. (S.)

p-Cyan-sym. m-xylenol. Das Oxim des 1,3-Dimethyl-5-oxy-2-benzaldehyds kochte man 2 Stunden mit der vierfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat und goß darauf das Gemisch in viel Wasser. Das Acetylderivat des entstandenen Cyanxylenols schied sich als Öl ab, wurde aber nach einiger Zeit bei stärkerer Kühlung fest und kristallisierte aus Wasser in langen, haarfeinen, weißen Nadeln, die bei 56,5—57,5° schmolzen. Man verseifte die Verbindung mit alkoholischer Natronlauge und kristallisierte das freie Cyan-xylenol aus Benzol um. Kleine, farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin.

0,1249 g Sbst.: 10,5 ccm N (18°, 755 mm).
C_9H_9ON. Ber. N 9,5. Gef. N 9,6.

o-Nitro-p-cyan-sym. m-xylenol. 2 g Nitril in Eisessig versetzt man mit 0,5 ccm Salpetersäure (1,4) = 1 Molg. und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbad. Ist nach etwa ½ Stunde die Entwicklung nitroser Gase beendet, so kocht man nach Zugabe von Wasser noch einmal auf und läßt dann die Flüssigkeit langsam abkühlen. Bei genauer Einhaltung dieser Vorschrift erhält man den Körper in annähernd quantitativer Ausbeute und für die Weiterverarbeitung genügend rein.

Hellgelbe, weiche, kurze Nadeln aus Benzin. Schmelzpunkt: 136,5° bis 137,5°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und heißem Wasser. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Reizt stark zum Niesen. Die Lösungen in Laugen sehen orangegelb aus.

0,1125 g Sbst.: 14,7 ccm N (18°, 753 mm).
$C_9H_8O_3N_2$. Ber. N 14,6. Gef. N 14,9.

o-Amino-p-cyan-sym. m-xylenol. 6,5 g Nitrokörper, in Alkohol gelöst, gab man allmählich zu einer siedenden Lösung von 22 g Zinnchlorür in 200 ccm roher Salzsäure und kochte das Gemisch 4 Stunden. Im Laufe dieser Zeit schieden sich harte, weiße Kristalle in reichlicher Menge aus, die anfangs als eine Zinnverbindung angesehen wurden, sich aber als ein

Digitized by Google

schwer lösliches Chlorhydrat des entstandenen Amino-phenols erwiesen. Man saugte das Salz ab, löste es in kochendem Wasser und setzte durch neutrales Natriumsulfit die Base in Freiheit, die in schönen, glänzenden Nädelchen ausfiel.

Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Benzin. Schmelzpunkt: 165—166°. Durch die Cyangruppe besitzt das Amino-phenol so stark sauren Charakter, daß es sich in Ammoniak spielend leicht löst.

0,1311 g Sbst.: 0,3210 g CO_2, 0,0743 g H_2O. — 0,0954 g Sbst.: 14,4 ccm N (15°, 743 mm).

$C_9H_{10}ON_2$. Ber. C 66,6, H 6,2, N 17,3. Gef. C 66,8, H 6,3, N 17,2.

Um den Körper zu oxydieren, behandelte man ihn in 1-, 2-, 3- und 8prozentiger Natronlauge tagelang bei Zimmertemperatur mit Luftsauerstoff, ohne eine Einwirkung zu erzielen. Auch in Lösungen von Ammoniak oder Ammoncarbonat verschiedener Konzentrationen blieb die Substanz bei allen Oxydationsversuchen unverändert, desgleichen als man die Versuche in Laugen und Ammoniak bei Wasserbadtemperatur wiederholte.

II. Versuche mit Derivaten des Hemellithenols und Isopseudocumenols

Bearbeitet von E. Mürbe und K. Saurwein

1. o-Amino-hemellithenol (XI). (M.)

o-Aceto-hemellithenol. Zu einer Lösung von 15 g Hemellithenolmethyläther[1]) und 8 g Acetylchlorid in 35 g Schwefelkohlenstoff gab man allmählich 14 g Aluminiumchlorid, erhitzte das Gemisch 4 Stunden auf dem Wasserbad, gab nochmals 14 g Aluminiumchlorid hinzu und erhitzte weiter, bis eine Probe des Reaktionsproduktes sich so gut wie vollständig in Alkali löste. Nach der üblichen Aufarbeitung löste man das ölige Reaktionsprodukt in dem doppelten Volumen Leichtbenzin und schüttelte mehrfach mit Claisenscher Kalilauge durch. Hierbei schied sich das Kaliumsalz des gebildeten Oxyketons als feste braune Masse ab, die durch Absaugen und Waschen mit Benzin und Wasser von beigemengtem Öl und der anhaftenden Lauge befreit wurde. Aus der lauwarmen, wässerigen Lösung des Salzes fiel das Oxyketon auf Zusatz von Salzsäure in Flocken aus, die nach dem Trocknen zweimal aus Leichtbenzin umkristallisiert wurden. Ausbeute: 10 g Rohprodukt und 8 g reine Verbindung.

Derbe, farblose, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 83,5—84,5°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

---

[1]) Der Äther, ein schwach gelbliches Öl, wurde aus dem Phenol mit Natronlauge und Dimethylsulfat dargestellt und ging bei 220—222° über, davon die Hauptmenge bei 220,5°.

Digitized by Google

0,1638 g Sbst.: 0,4450 g CO_2, 0,1215 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,1, H 7,9. Gef. C 74,1, H 8,3.

Das Oxim des Körpers bildete sich in alkalischer Lösung bei 50° im Laufe von etwa 10 Stunden. Es wurde mit Essigsäure gefällt und aus Benzol umkristallisiert. Farblose, seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 147°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol.

0,1759 g Sbst.: 11,2 ccm N (16°, 750 mm).
$C_{11}H_{15}O_2N$. Ber. N 7,3. Gef. N 7,3.

o-Amino-hemellithenol (XI). Eine Lösung von 3 g Oxim in 60 ccm Salzsäure 1 : 1 hielt man 1 Stunde in schwachem Sieden, trieb die entstandene Anhydrobase mit Wasserdampf ab, dampfte den Rückstand im Kolben bis zur beginnenden Kristallisation ein, fällte die Base durch Natriumsulfit aus und kristallisierte sie aus Benzol um. Ausbeute: 1,8 g.

Große, dünne, silberglänzende Blätter, die sich in der Wärme an der Luft allmählich gelb färben. Schmelzpunkt: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und warmem Benzol, ziemlich leicht in Äther, schwer in kaltem Benzol und Benzin.

0,2309 g Sbst.: 18,9 ccm N (15°, 748 mm).
$C_9H_{13}ON$. Ber. N 9,3. Gef. N 9,4.

Die Anhydrobase, das 2,4,5,6-Tetramethyl-benzoxazol, von der nur 0,08 g gewonnen wurden, kristallisiert aus niedrigsiedendem Petroläther in farblosen, atlasglänzenden Nädelchen und schmilzt bei 70—71°. Mit konz. Salzsäure liefert die Substanz ein festes Chlorhydrat, das bei Zugabe von wenig Wasser leicht in Lösung geht; bei stärkerem Verdünnen scheidet sich die freie Äthenylbase wieder aus.

o-Nrtro-hemellithenol[1]). Die Darstellung dieses Körpers bot anfangs große Schwierigkeiten, da das Hemellithenol, ähnlich wie das isomere Pseudocumenol, durch Salpetersäure leicht in ein Chinitrol[2]) verwandelt wird. Man erhielt daher bei den ersten, in der gewöhnlichen Art durchgeführten Nitrierungsversuchen regelmäßig Schmieren, aus denen sich durch Wasserdampf nur 5—7% der gewünschten Mononitroverbindung abtreiben ließen. Von der Überlegung ausgehend, daß es darauf ankomme, das erste Reaktionsprodukt der weiteren Einwirkung der Salpetersäure möglichst zu entziehen, kam man schließlich zu folgender Arbeitsweise, die bis zu 75% d. Th. an reinem Mononitroderivat liefert: Zu einer Lösung von 2 g Hemellithenol in Eisessig läßt man unter Eiskühlung und Umrühren rasch eine Mischung von 0,9 ccm Salpetersäure (1,4) einlaufen, neu-

[1]) Von Herrn Saurwein dargestellt.
[2]) Auwers und Saurwein, B., Bd. 55, p. 2385 (1922).

Digitized by Google

tralisiert darauf sofort annähernd mit Alkali und leitet Wasserdampf ein. Das Destillat versetzt man mit Kochsalz, kühlt gut, filtriert das Nitrophenol ab und kristallisiert es aus verdünnter Essigsäure um.

Lebhaft gelb gefärbte kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 96—98°. In den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich; auch in Wasser merklich löslich. Wird von Laugen mit roter Farbe aufgenommen.

0,1031 g Sbst.: 7,1 ccm N (12°, 740 mm).
$C_9H_{11}O_3N$. Ber. N 7,7. Gef. N 7,9.

Zur Reduktion wurde ein Gemisch von 5 g Nitrokörper und 25 g Zinnchlorür in 200 ccm roher Salzsäure und etwas Alkohol 4 Stunden gekocht. Man entfernte das Zinn durch Schwefelwasserstoff, arbeitete in der üblichen Weise auf und erhielt ein Aminophenol vom Schmelzpunkt 165°, das in allen Stücken mit dem auf andere Weise erhaltenen Präparat übereinstimmte.

Oxydation des Amino-hemellithenols. Als man durch eine Lösung des Aminophenols in 4prozentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff leitete, veränderte sich die Flüssigkeit sehr wenig. Man erwärmte daher auf 50°. Jetzt begann sich eine braune Substanz auszuscheiden; gleichzeitig trat der Geruch nach Ammoniak auf. Sobald nichts mehr ausfiel, filtrierte man das Produkt ab und behandelte es mit Salzsäure. Die Hauptmenge blieb ungelöst und ließ sich nicht in eine Substanz von einheitlichem Charakter überführen. Das salzsaure Filtrat hinterließ beim Verdunsten im Vakuumexsikkator ein schwarzbraunes amorphes Pulver, mit dem gleichfalls nichts anzufangen war. Da es mit konz. Schwefelsäure keine Färbung gab, enthielt es weder ein dimeres Chinonimid, noch eine ähnliche Verbindung.

Bei einem zweiten Versuch löste man 0,2 g Aminophenol in 30 ccm heißem Wasser, gab 2 ccm verdünnter Ammonkarbonatlösung hinzu und saugte durch die Flüssigkeit Luft. Schon nach 20 Minuten schieden sich einige gelbe Flocken aus, die sich jedoch bald zu einer zähen, braunen Masse vereinigten. Man führte daher die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur weiter. Nach 36 Stunden war sie beendet. Das entstandene Produkt war z. T. in Salzsäure löslich; auf Zusatz von Ammoniak fielen gelbe Flocken aus, die sich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe lösten. Die Substanz färbte sich bei 80° braun, schrumpfte allmählich, begann bei 130° zu sintern und wurde gegen 160° flüssig. Eine Reinigung ließ sich mit der geringen Menge nicht durchführen.

Eine Wiederholung dieses Versuches, bei der mehrere Tage Luft ducrh die Flüssigkeit geleitet wurde, lieferte gleichfalls nur eine äußerst geringe Menge eines gelben Produktes von ähnlichen Eigenschaften.

Digitized by Google

2. o-Amino-isopseudocumenol (XII). (S.)

o-Amino-isopseudocumenol. o-Nitro-isopseudocumenol[1]) wurde in derselben Weise wie das Amino-hemellithenol reduziert. Als man die Base aus ihrem salzsauren Salz durch Ammoniak ausfällte, begann sie sich sofort zu oxydieren. Sie wurde daher rasch abfiltriert, gut ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkristallisiert.

Weiße, weiche, glimmerartig glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 157° bis 158°. In den meisten organischen Mitteln mäßig löslich, etwas schwerer in Benzol.

0,0667 g Sbst.: 5,3 ccm N (17°, 754 mm).

$C_9H_{13}ON$. Ber. N 9,3. Gef. N 9,1.

3,5,6-Trimethyl-2-amino-benzochinon-(1,4)-[2,4,5-trimethyl-6-oxyphenyl]-imid-(4) (XIII). Zur Oxydation wurde das Aminophenol in der 50fachen Menge 4prozentiger Natronlauge bei Zimmertemperatur mit Luft geschüttelt, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte, was etwa 2 Stunden dauerte.

Intensiv gelb gefärbte kleine Nädelchen aus Leichtbenzin. Schmelzpunkt: 177—178°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol und Benzin. Das salzsaure Salz ist rot gefärbt und wird in wässeriger Lösung erst beim Erwärmen hydrolysiert. Mit konz. Schwefelsäure gibt der Körper eine bordeauxrote Färbung. Gegen Alkali ist er in der Kälte beständig; in der Hitze wird er von ihm unter Grünfärbung zersetzt.

0,0731 g Sbst.: 0,1938 g CO_2, 0,0490 g H_2O. — 0,0759 g Sbst.: 6,2 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{18}H_{22}O_2N_2$. Ber. C 72,4, H 7,4, N 9,4. Gef. C 72,3, H 7,5, N 9,3.

III. Versuche mit Chlor- und Brom-Derivaten des o-Aminophenols

Bearbeitet von G. Deines

1. 5-Chlor-2-amino-phenol (XIV)

5-Chlor-2-nitro-phenol und 5-Chlor-4-nitro-phenol. Beide Körper entstehen nebeneinander, wenn man unter zeitweiligem Umrühren nitrose Gase in eine konzentrierte wässerige Lösung von salpetersaurem m-Chloranilin einleitet, bis aus der Flüssigkeit Gasblasen aufsteigen. Mit Wasserdämpfen geht das o-Nitroderivat über, das bereits von Uhle-

[1]) Auwers und Saurwein, a. a. O., S. 2388.

Digitized by Google

mann[1]) auf diese Weise gewonnen wurde, und in seiner stabilen Form[2]) bei 39° schmilzt.

Filtriert man die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit noch heiß von dem ausgeschiedenen Harz ab und dampft sie auf ein kleines Volumen ein, so fällt beim Erkalten das von den früheren Forschern noch nicht beschriebene para-Derivat aus, das man durch Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle leicht rein gewinnt.

Schwach gelbliche, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 120—121°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzol.

0,1576 g Sbst.: 9,03 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_6H_4O_3NCl$. Ber. Cl 20,4. Gef. Cl 20,3.

Durchschnittlich wurden 30—35% d. Th. an ortho- und 25—30% d. Th. an para-Verbindung gewonnen.

5-Chlor-2-amino-phenol (XIV). Das o-Nitro-chlor-phenol wurde durch Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. Die Aufarbeitung geschah am zweckmäßigsten in der Weise, daß man die Lösung stark eindampfte, mit konz. Ammoniak übersättigte und in die trübe Flüssigkeit bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff einleitete, bis alles Zinn gelöst war. Das freie Aminophenol schied sich dabei fast weiß und frei vom Zinn aus und war nach zweimaligem Umkristallisieren aus stark verdünntem Alkohol rein. Ausbeute: 60% d. Th.

Feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer löslich in Benzol.

0,1360 g Sbst.: 9,5 ccm n/10-$AgNO_3$.

C_6H_6ONCl. Ber. Cl 24,7. Gef. Cl 24,8.

Das Chlorhydrat der Base bildet perlmutterglänzende Blättchen und schmilzt bei 226—227° unter Zersetzung.

Das Dibenzoylderivat kristallisiert aus Alkohol in langen, weißen Nadeln. Schmelzpunkt: 140°.

0,1506 g Sbst.: 4,34 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{20}H_{14}O_3NCl$. Ber. Cl 10,1. Gef. Cl 10,2.

7-Chlor-3-amino-phenoxazon (XVI). Durch eine Lösung von 1 g Chlor-amino-phenol in 150 ccm Wasser, die mit 10 ccm Ammoncarbonatlösung versetzt war und auf dem Wasserbad erhitzt wurde, leitete man 48 Stunden einen mäßig schnellen Luftstrom, saugte darauf den dunkelroten Niederschlag heiß ab, wusch mit heißem Wasser und kristallisierte ihn nach dem Trocknen aus Toluol um. Ohne Zusatz von Ammoncarbonat

[1]) B., Bd. 11, p. 1162 (1878).

[2]) Laubenheimer, B., Bd. 9, p. 769 (1876).

Digitized by Google

verlief die Oxydation etwa doppelt so langsam, lieferte aber das Rohprodukt gleich in kristallisierter Form. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 50% d. Th.

Winzige, verwachsene, stark lichtbrechende Nadeln von dunkelrotvioletter Farbe. Schmelzpunkt: 288°. Mäßig löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol und Toluol. Mit Schwefelsäure, konz. Salzsäure und Eisessig gibt der Körper eine malvenfarbige Lösung, deren Farbton beim Verdünnen in Kirschrot umschlägt.

0,1226 g Sbst.: 0,2631 g CO_2, 0,0335 g H_2O. — 0,2894 g Sbst.: 29,55 ccm N (18°, 748 mm). — 0,1566 g Sbst.: 0,0942 g AgCl. — 0,1121 g Sbst.: 4,46 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{12}H_7O_2N_2Cl$. Ber. C 58,4, H 2,9, N 11,4, Cl 14,4. Gef. 58,6, H 3,1, N 11,5, Cl 14,6, 14,1.

Die Acetylverbindung des Chlor-amino-phenoxazons erhält man, wenn man die Base längere Zeit mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur stehen läßt, oder auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Salzsäure sich nicht mehr violett färbt. Der Körper kann aus Eisessig oder Benzol umkristallisiert werden, sieht orangegelb aus und schmilzt bei 325°.

0,0512 g Sbst.: 1,75 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{14}H_9O_3N_2Cl$. Ber. N 12,3. Gef. N 12,1.

[2-Oxybenzyliden]-amino-(3)-chlor-(7)-phenoxazon(?)[1].

Wurde durch Erhitzen des Chlor-amino-phenoxazons mit überschüssigem Salizylaldehyd auf 175° dargestellt. Feine, metallglänzende, fast schwarze Nädelchen. Löslich in heißem Nitrobenzol. Von konz. Schwefelsäure wird der Körper mit blauer Farbe aufgenommen; beim Verdünnen mit Wasser fällt er in rostroten Flocken wieder aus. Ein so gereinigtes Präparat schmolz langsam erhitzt bei 310—311°, rasch erhitzt bei 315—317°.

0,1294 g Sbst.: 3,8 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{19}H_{11}O_3N_2Cl$. Ber. Cl 10,1. Gef. Cl 10,4.

2,6-Dichlor-triphendioxazin[2] (nach XVIII). Äquimolekulare Mengen von 7-Chlor-3-amino-phenoxazon und salzsaurem 5-Chlor-2-aminophenol wurden ¼ Stunde auf 150° und dann allmählich bis auf 180° erhitzt. Die zerkleinerte Schmelze kochte man mit Wasser aus, löste den Rückstand

[1]) Da der Körper gegen Säuren verhältnismäßig beständig ist, erscheint die angenommene Konstitution nicht ganz sicher.

[2]) Die Bezifferung entspricht dem von P. Jacobson (Lehrbuch Bd. II, III, p. 1472) für die Phenoxazine gegebenen Schema.

Digitized by Google

in konz. Schwefelsäure und gab die Lösung in eiskaltes Wasser. Etwa noch vorhandenes Phenoxazon blieb gelöst, während das Triphendioxazin sich in roten Flocken abschied. Eine kleine Probe wurde bei einer Temperatur über 360° sublimiert. Man erhielt so kleine, weinrote Kristalle mit grünlichem Oberflächenschimmer, die sich, wie das Rohprodukt, mit tiefblauer Farbe in konz. Schwefelsäure lösten.

0,1656 g Sbst.: 9,12 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{18}H_8O_2N_2Cl_2$. Ber. Cl 20,0. Gef. Cl 19,5.

2. 5-Brom-2-amino-phenol (XIV)

5-Brom-2-nitro-phenol und 5-Brom-4-nitro-phenol. Wurden entsprechend den Chlorverbindungen durch Einwirkung nitroser Gase auf eine wässerige Lösung von salpetersaurem m-Bromanilin gewonnen.

Das mit Wasserdämpfen flüchtige 2-Nitroderivat ging als Öl über, erstarrte aber und wurde aus Leichtbenzin umkristallisiert. Ausbeute: 35—40% d. Th. Glasglänzende, kleine, derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 41,5—42,5°. Leicht löslich in organischen Mitteln; löst sich auch in heißem Wasser.

0,1508 g Sbst.: 6,9 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_6H_4O_3NBr$. Ber. Br 36,7. Gef. Br 36,6.

Die 4-Nitroverbindung erhielt man aus dem Kolbenrückstand und kristallisierte sie unter Zusatz von Tierkohle aus Benzol um. Spitze, gelbliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 129—130°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1514 g Sbst.: 6,95 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_6H_4O_3NBr$. Ber. Br 36,7. Gef. Br 36,7.

5-Brom-2-amino-phenol. Wurde aus dem Nitrokörper durch Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure dargestellt.

Schwach rosa gefärbte, watteartige Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Wasser.

0,1500 g Sbst.: 7,97 ccm n/10-$AgNO_3$.
C_6H_6ONBr. Ber. Br 42,5. Gef. Br 42,5.

7-Brom-3-amino-phenoxazon (XVI) und 2,6-Dibrom-triphendioxazin (XVIII). Von den zahlreichen Oxydationsversuchen seien die folgenden beiden als Beispiele angeführt:[1])

a) 2 g Brom-amino-phenol schlämmte man in 200 ccm Wasser auf, fügte 20 ccm 3prozentiges Wasserstoffsuperoxyd hinzu und saugte bei Wasserbad-

[1]) Diese Versuche wurden von Herrn Schornstein ausgeführt.

Digitized by Google

temperatur 36 Stunden Luft durch die Flüssigkeit. Ausbeute an Rohprodukt: 1,2 g.

b) Durch ein Gemisch von 1 g des Phenols, 150 ccm Wasser und 10 ccm 2n-Ammoniumcarbonat wurde, gleichfalls auf dem Wasserbad, 40 Stunden Luft geleitet. Ausbeute an Rohprodukt: 0,6 g.

Von beiden Reaktionsgemischen löste sich etwas über die Hälfte in siedendem Toluol und schied sich beim Erkalten in dunkelroten, winzigen Kriställchen wieder ab. Die malvenfarbige Lösung in konz. Schwefelsäure, die beim Verdünnen mit Wasser kirschrot wurde, zeigte an, daß ein Amino-phenoxazon vorlag. Schmelzpunkt: 285—286°.

0,1200 g Sbst.: 0,0772 g AgBr. — 0,0890 g Sbst.: 3,08 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{12}H_7O_2N_2Br$. Ber. Br 27,5. Gef. Br 27,4, 27,7.

Der in Toluol unlösliche Teil der Oxydationsprodukte löste sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe und fiel beim Verdünnen mit Wasser in braunen Flocken aus. Die Substanz, das Dibrom-triphendioxazin, war in den gebräuchlichen organischen Mitteln fast unlöslich und sublimierte oberhalb 360°.

0,1093 g Sbst.: 4,8 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{18}H_8O_2N_2Br_2$. Ber. Br 36,0. Gef. 35,1.

3. 3,5-Dichlor-2-amino-phenol (XV)

Der Gedanke, nach dem Vorbilde der Synthesen des m-Chlor- und m-Brom-o-amino-phenol das 3,5-Dichlor-anilin durch nitrose Gase in das 3,5-Dichlor-2-nitro-phenol zu verwandeln und dieses zum entsprechenden Amin zu reduzieren, ließ sich praktisch nicht durchführen, da bei der ersten Reaktion trotz mancher Abänderungen der Versuchsbedingungen regelmäßig nur das 4-Nitroderivat entstand. Das 3,5-Dichlor-2-amino-phenol wurde daher auf dem Wege über das Oxim vom o-Aceto-3,5-dichlorphenol gewonnen.

Bei der Herstellung des 3,5-Dichlor-phenols folgte man im allgemeinen den Vorschriften von Flürscheim, Holleman, sowie Willstätter und Schudel[1]), jedoch mit folgenden Abänderungen: Das 3,5-Dichlor-1-nitro-benzol wurde nicht mit Wasserdampf übergetrieben, sondern durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Zur Reduktion löste man 1 Teil Nitrokörper in 4,6 Teilen Alkohol, gab 10,92 Teile konz. (etwa 35prozentiges) Ammoniak hinzu, sättigte mit Schwefelwasserstoff, kochte 1 Stunde auf dem Wasserbad, leitete nochmals Schwefelwasserstoff ein, destillierte den Alkohol bis auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens

[1]) B., Bd. 51, p. 784 (1918); s. dort auch die sonstige Literatur.

Digitized by Google

ab, fällte mit Wasser und saugte ab. Um das Produkt von Schwefel zu befreien, kochte man es mehrfach mit Salzsäure 1 : 1 aus, dampfte die Auszüge stark ein, setzte die Base durch Ammoniak in Freiheit und destillierte sie unter vermindertem Druck. Die Ausbeute betrug etwa 70% d. Th. Unter gewöhnlichem Druck siedet das 3,5-Dichlor-anilin bei 259—260°.

2-Aceto-3,5-dichlor-phenol. Eine Lösung von 10 g Dichlor-phenolmethyläther[1]) und 8,7 g Acetylchlorid im dreifachen Volumen Schwefelkohlenstoff versetzte man mit 7,6 g Aluminiumchlorid, ließ über Nacht stehen, kochte bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, gab nochmals die gleiche Menge Aluminiumchlorid hinzu, erhitzte von neuem und arbeitete in der üblichen Weise auf. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in Leichtbenzin dreimal mit Claisenscher Kalilauge durchgeschüttelt. In das Benzin ging unveränderter Äther hinein; aus dem alkalischen Auszug erhielt man nach Verdampfen des Methylalkohols beim Ansäuern eine halbfeste Masse, die scharf abgesaugt wurde. Der feste Rückstand, der das o-Acetoderivat darstellte, wurde aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Ausbeute: 35—40% d. Th.

Kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 49—50°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1326 g Sbst.: 12,94 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_8H_6O_2Cl_2$. Ber. Cl 34,6. Gef. Cl 34,6.

Zur Umwandlung in das Oxim ließ man eine alkalische Lösung des Oxyketons mit Hydroxylamin 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Feine, weiße Nädelchen aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzpunkt: 140° bis 141°. Leicht löslich.

0,1290 g Sbst.: 11,81 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_8H_7O_2NCl_2$. Ber. Cl 32,3. Gef. Cl 32,5.

4-Aceto-3,5-dichlor-phenol. Das von der ortho-Verbindung abgesaugte Öl wurde in Äther getrocknet und darauf unter vermindertem Druck destilliert. Unter 14 mm Druck ging bei 197° ein sirupartiges Öl über, das beim Stehen allmählich erstarrte. Ausbeute: 30% d. Th. Feine weiße Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzpunkt: 117—119°. Im Gegensatz zum ortho-Derivat in Ligroin kaum löslich.

0,1220 g Sbst.: 11,9 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_8H_6O_2Cl_2$. Ber. Cl 34,6. Gef. Cl 34,6.

Ein Versuch, die Aceto-dichlor-phenole durch Erhitzen des Dichlorphenol-acetates mit Aluminiumchlorid darzustellen, lieferte sehr schlechte

[1]) Blanksma, R., Bd. 27, p. 30 (1908).

Digitized by Google

Ausbeuten. Jener Ester ist ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl, das unter 9 mm Druck bei 125° siedet.

0,1437 g Sbst.: 14,0 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_8H_6O_2Cl_2$. Ber. Cl 34,6. Gef. Cl 34,5.

3,5-Dichlor-2-amino-phenol (XV). 6 g des oben beschriebenen Oxims kochte man ¼ Stunde mit 120 ccm Salzsäure 1:1, trieb die entstandene Anhydrobase mit Wasserdampf über, engte den Kolbenrückstand ein, setzte die Base mit Natriumsulfit in Freiheit und kristallisierte sie aus Benzol aus. Ausbeute: 60% d. Th.

Kleine, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 132—133°. Löslichkeit wie bei ähnlichen Substanzen.

0,1334 g Sbst: 15,05 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_6H_5ONCl_2$. Ber. Cl 39,8. Gef. Cl 40,0.

Das als Nebenprodukt entstandene 2-Methyl-4,6-dichlor-benzoxazol kristallisiert aus Äther in derben Platten, schmilzt bei 50—51° und ist in Alkohol und Benzol leicht löslich.

0,1438 g Sbst.: 14,25 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_8H_5ONCl_2$. Ber. Cl 35,1. Gef. Cl 35,1.

3-Amino-4,5,7-trichlor-phenoxazon (XVII). 1 g Dichlor-aminophenol löste man in 100 ccm Wasser und ein paar Tropfen Natronlauge, leitete 60 Stunden bei Wasserbadtemperatur einen ruhigen Luftstrom durch die Flüssigkeit und kristallisierte den ziegelroten Niederschlag aus Benzol um. Ausbeute: 0,5 g.

Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Toluol. Schmelzpunkt: 286—287°. Die Lösung in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure ist blaustichig rot; beim Verdünnen fällt ein Teil des Körpers aus, während die Flüssigkeit sich hochrot färbt. Heiße Natronlauge nimmt den mit Alkohol verriebenen Körper in geringer Menge mit grüngelber Farbe auf. Aus hoch erhitztem Benzoesäureanhydrid schied sich die Verbindung unverändert in guten Kristallen ab.

0,0818 g Sbst.: 7,77 ccm n/10-$AgNO_3$. — 0,0798 g Sbst.: 7,49 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{12}H_5O_2N_2Cl_3$. Ber. Cl 33,7. Gef. Cl 33,7, 33,3.

4. 3,5-Dibrom-2-amino-phenol (XV)

Das erforderliche mm-Dibrom-phenol und sein Methyläther wurden nach den Angaben von Holleman[1]) und Blanksma[2]) gewonnen.

[1]) R., Bd. 25, p. 194 (1906).

[2]) R., Bd. 27, p. 30 (1908).

Digitized by Google

2-Aceto-3,5-dibrom-phenol und 4-Aceto-3,5-dibrom-phenol. Diese beiden Verbindungen wurden ähnlich wie die entsprechenden Dichlorderivate dargestellt. Zur Trennung zog man das Rohprodukt, ein braunes Öl, im Soxhlet-Apparat mit Leichtbenzin aus, wobei die ortho-Verbindung in Lösung ging, während das para-Derivat als harzige Masse zurückblieb.

Das o-Oxyketon kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

0,1496 g Sbst.: 10,17 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_8H_6O_2Br_2$. Ber. Br 54,4. Gef. Br 54,3.

Sein in üblicher Weise gewonnenes Oxim läßt sich aus verdünntem Methylalkohol oder Benzol umkristallisieren und schmilzt bei 139—140°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1606 g Sbst.: 10,4 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_8H_7O_2NBr_2$. Ber. Br 51,7. Gef. Br 51,8.

Das p-Oxyketon wurde zur Reinigung in Methylalkohol mit Tierkohle gekocht und dann aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 141—142°.

0,1600 g Sbst.: 10,9 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_8H_6O_2Br_2$. Ber. Br 54,4. Gef. Br 54,4.

Aus 30 g Dibrom-phenol-methyläther wurden 11 g ortho- und 3,5 g para-Oxyketon gewonnen.

3,5-Dibrom-2-amino-phenol (XV). Man erhitzt das Oxim mit der 20fachen Menge Salzsäure 1:1 bis zum Kochen, erhält dann die Flüssigkeit noch 5 Minuten in gelindem Sieden und arbeitet dann in der bei dem Dichlorderivat angegebenen Weise auf. Längeres oder stärkeres Kochen ist zu vermeiden, da dadurch die Menge der als Nebenprodukt entstehenden Anhydrobase vermehrt wird. Unter den angegebenen Bedingungen erhält man aus 5 g Oxim durchschnittlich 2 g Amino-phenol und 1 g Anhydrobase.

Das Dibrom-amino-phenol, das man am besten aus verdünnter schwefliger Säure umkristallisiert, bildet feine, farblose Nädelchen und schmilzt bei 142—143°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1580 g Sbst.: 11,85 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_6H_5ONBr_2$. Ber. Br 59,9. Gef. Br 59,9.

Das 2-Methyl-4,6-dibrom-benzoxazol kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 100° bis 102° und ist gleichfalls im allgemeinen leicht löslich.

Digitized by Google

0,1506 g Sbst.: 10,38 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_8H_5ONBr_2$. Ber. Br 54,9. Gef. Br 55,1.

3-Amino-4,5,7-tribrom-phenoxazon (XVII). Durch eine Lösung von 1 g Aminophenol in 200 ccm Wasser und 10 ccm Ammoncarbonatlösung leitete man auf dem Wasserbad 20 Stunden einen ziemlich lebhaften Luftstrom. Das Oxydationsprodukt schied sich in äußerst kleinen, weinroten Kristallen ab, die mit heißem Wasser gewaschen und mit Benzol ausgekocht wurden. Ausbeute: 0,5 g.

Das Phenoxazon schmilzt bei 305—306° unter teilweiser Sublimation. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit tiefvioletter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt es in roten Flocken wieder aus. Von kalter Natronlauge wird es nicht angegriffen, mit heißer färbt es sich etwas grünlich.

0,1744 g Sbst.: 11,7 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{12}H_5O_2N_2Br_3$. Ber. Br 53,4. Gef. Br 53,6.

IV. Versuche über Derivate des Phenols mit negativen Substituenten

Bearbeitet von J. Schornstein

1. 3-Oxy-4-amino-benzoesäure und ihr Methylester (nach XXI)

Diese Substanzen wurden auf dem von Einhorn[1]) angegebenen Wege erhalten, nur reduzierte man den Methylester der o-Nitrobenzoesäure nicht mit Zinnchlorür und Salzsäure, sondern mit Aluminiumamalgam in etwa 75prozentigem Alkohol.

Zur Oxydation der freien Säure leitete man einmal durch eine Lösung von ihr in der 200fachen Menge Wasser bei etwa 100° 60 Stunden lang einen ziemlich raschen Luftstrom. Bei einem anderen Versuch wurden außerdem noch 20 ccm 10prozentiges Wasserstoffsuperoxyd zugefügt. In beiden Fällen schied sich eine dunkelbraune Substanz aus, deren Menge 30—40% vom Gewicht der angewandten Säure betrug. In konz. Schwefelsäure löste sich dieses Produkt mit tiefblauer Farbe und fiel beim Verdünnen mit Wasser in rostroten Flocken wieder aus. Eine Reinigung durch Umkristallisieren war nicht möglich, denn es war in organischen Mitteln so gut wie unlöslich. Da der Körper beim Verbrennen einen Glührückstand hinterließ, versuchte man ihn durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Wasser zu reinigen, jedoch ohne vollen Erfolg. Die erwähnte Farbreaktion und die Löslichkeit in Natriumbicarbonat zeigten an, daß eine Carbonsäure des Triphendioxazins vorlag, worauf auch die analytischen Werte hin-

[1]) A., Bd. 311, p. 43ff. (1900).

Digitized by Google

deuteten, jedoch blieben die für Kohlenstoff gefundenen Zahlen stets um einige Prozente hinter den für eine Dicarbonsäure berechneten Werten zurück.

Das Filtrat vom ursprünglichen Niederschlag hinterließ beim Eindampfen ein schwarzes Pulver, das sich in verdünnter Natronlauge unter Entwicklung von Ammoniak löste. Eine gut charakterisierte Verbindung wurde nicht erhalten.

Oxydationsversuche mit dem Ester, teils mit, teils ohne Natronlauge, lieferten dunkelbraune Produkte, die gleichfalls in allen gebräuchlichen Mitteln unlöslich waren, sehr unscharf schmolzen und mit Schwefelsäure keine charakteristische Färbung gaben. Zum Teil wurde der Ester unverändert zurückgewonnen. Alle Bemühungen, ein einheitliches Oxydationsprodukt zu gewinnen, blieben erfolglos.

2. 5-Cyan-2-amino-phenol (nach XXI)

Als Ausgangsmaterial diente m-Oxybenzaldehyd, aus dem man nach den Vorschriften von Pschorr[1]) sowie von Friedländer und Schenk[2]) den 3-Oxy-4-nitro-benzaldehyd bereitete. Das Oxim erhielt man durch kurzes Erwärmen einer alkalischen Lösung des Aldehyds mit Hydroxylamin.

Feine, verfilzte, hellgelbe Nädelchen aus Chloroform. Schmelzpunkt: 161°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Benzin.

0,1059 g Sbst.: 14,4 ccm (13°, 745 mm).
$C_7H_6O_4N_2$. Ber. N 15,4. Gef. 15,7.

5-Cyan-2-nitro-phenol. Das Acetylderivat dieses Phenols wurde durch Kochen des Oxims mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid gewonnen. Die Hauptmenge kristallisierte beim Erkalten aus; weitere Mengen wurden aus dem Filtrat durch Wasser ausgeschieden.

Kleine, weiße Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 107°. Leicht löslich in organischen Mitteln, jedoch schwer in Petroläther.

0,1128 g Sbst.: 13,85 ccm N (23°, 756 mm).
$C_9H_6O_4N_2$. Ber. N 13,6. Gef. N 13,7.

Durch alkoholische Lauge wurde die Substanz in wenigen Sekunden zum Cyan-nitro-phenol verseift.

Bräunlich-gelbe Nädelchen aus stark verdünntem Alkohol. Schmelz-

[1]) B., Bd. 34, p. 4000 (1908).
[2]) B., Bd. 47, p. 3043 (1914).

Digitized by Google

punkt: 121°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, mäßig in heißem Wasser, sehr schwer in Petroläther.

0,1445 g Sbst.: 0,2723 g CO_2, 0,0345 g H_2O.
$C_7H_4O_3N_2$. Ber. C 51,2, H 2,5. Gef. C 51,4, H 2,7.

5-Cyan-2-amino-phenol (XXI). Wurde durch Reduktion des Nitrokörpers mit Aluminiumamalgam in alkoholischer Lösung gewonnen. Zur Reinigung kristallisierte man das Rohprodukt aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um. Ausbeute: 75% d. Th.

Hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 149—150°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Wasser, schwer in Benzol, sehr schwer in Benzin.

0,1000 g Sbst.: 18,8 ccm N (22°, 752 mm).
$C_7H_6ON_2$. Ber. N 20,9. Gef. N 21,0.

Das Dibenzoylderivat kristallisiert aus Alkohol in kleinen, weißen Nädelchen und schmilzt bei 165—166°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig in Alkohol, sehr schwer in Benzin.

0,1032 g Sbst.: 7,8 ccm N (20°, 752 mm).
$C_{21}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 8,2. Gef. N 8,5.

Oxydationsversuche. 1 g Cyan-amino-phenol in 100 ccm 4prozentiger Natronlauge wurde 20 Stunden bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff geschüttelt. Die Lösung färbte sich dunkel, schied aber nichts aus. Mit Benzoylchlorid erhielt man aus ihr das eben beschriebene Dibenzoat.

Durch eine Lösung von 2 g des Phenols in 30 ccm Wasser wurde 15 Stunden bei 100° ein Luftstrom gesaugt. Da sich nichts abschied, setzte man 10 ccm 30prozentiges Wasserstoffsuperoxyd zu und behandelte weitere 18 Stunden mit Luft. Als dies erfolglos blieb, fügte man noch 10 ccm 2n-Ammoncarbonat zu und saugte nochmals 18 Stunden Luft durch. Schließlich versetzte man noch mit Natronlauge, aber auch jetzt blieb die Lösung klar. Beim Ansäuern fiel eine geringe Menge eines dunkelbraunen Produktes aus, das mit konz. Schwefelsäure keine charakteristische Färbung gab und sich nicht in den kristallisierten Zustand bringen ließ.

3. 5-Nitro-2-amino-phenol (nach XXI)

In befriedigender Ausbeute erhält man diese Verbindung aus dem p-Nitro-diazobenzolimid[1]), wenn man folgende Arbeitsweise einhält: 5 g des Diazobenzolimids erwärmt man mit 40—50 g eines Gemisches von 2 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser 1—2 Tage auf 60—70°, bis alles in Lösung gegangen ist, und aus der Flüssigkeit keine Blasen mehr auf-

[1]) Friedländer und Zeitlin, B., Bd. 27, p. 196 (1894).

Digitized by Google

steigen, verdünnt darauf mit Wasser, filtriert von dunklen Flocken ab und neutralisiert das Filtrat mit festem Natriumbicarbonat. Der größte Teil des Nitro-amino-phenols scheidet sich ab, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Äther. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser — unter Zusatz von etwas Tierkohle — zeigt der Körper den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 201—202°.

Um das Phenol in kleinen Mengen leicht nachweisen zu können, stellte man sein N-Benzoat dar, das aus Alkohol in winzigen, verfilzten Nädelchen kristallisiert und bei 266—267° schmilzt. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol.

0,0854 g Sbst.: 7,9 ccm N (14°, 750 mm).
$C_{13}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 10,9. Gef. N 10,7.

Oxydationsversuche. Durch eine Lösung von 3 g des Phenols in 60 ccm Wasser saugte man bei 100° 15 Stunden Luft. Da der Körper kaum verändert war, gab man zur Hälfte der Flüssigkeit 10 ccm n/10-Ammoncarbonatlösung und nach weiteren 15 Stunden noch 10 ccm verdünnter Natronlauge. Auch jetzt fiel beim Durchleiten von Luft nichts aus. Ebensowenig entstand ein Niederschlag, als man die andere Hälfte der Flüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd, erst ohne, dann mit Natronlauge, versetzte und andauernd unter Erwärmen Luft durchleitete.

Beim Ansäuern der verschiedenen Proben erhielt man dunkelbraune Produkte von ähnlicher Beschaffenheit wie das aus dem Cyan-amino-phenol entstandene. Daneben waren noch Reste unveränderten Ausgangsmaterials vorhanden.

V. Versuche mit Derivaten des o-Kresols

Bearbeitet von J. Schornstein

1. 2-Methyl-5-chlor-6-amino-phenol-(2) (XXV)

2-Methyl-5-chlor-phenol (as. m-Chlor-o-kresol). 10 g des entsprechenden Chlor-o-toluidins kochte man mit einer Mischung von 750 ccm Wasser und 15 g konz. Schwefelsäure, bis alles in Lösung gegangen war, kühlte darauf unter kräftigem Rühren rasch ab und gab zu dem entstandenen Brei des schwefelsauren Salzes 5,4 g Natriumnitrit. Als nach etwa 2 Stunden alles Salz verschwunden, die Diazotierung also vollendet war, ließ man die Flüssigkeit in etwa 150 ccm kochende verdünnte Schwefelsäure eintropfen und leitete gleichzeitig einen Dampfstrom durch das Gemisch. Das im Destillat abgeschiedene Phenol filtrierte man nach Zusatz von Kochsalz ab und kristallisierte es aus Petroläther um. Ausbeute: 80% d. Th.

Digitized by Google

Lange, flache, glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 73—74°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1032 g Sbst.: 7,3 ccm n/10-$AgNO_3$.
C_7H_7OCl. Ber. Cl 24,9. Gef. Cl 25,1.

2-Methyl-5-chlor-6-nitro-phenol und 2-Methyl-4-nitro-5-chlor-phenol. Zu einer Lösung von 8 g Chlorkresol in 80—100 ccm Eisessig ließ man bei etwa 5° an der Turbine ein Gemisch von 3,6 g rauchender Salpetersäure und 20 ccm Eisessig tropfen, goß dann in Wasser und behandelte mit Wasserdampf. Das o-Nitro-derivat ging als fester Körper über und wurde aus Petroläther umkristallisiert. Goldgelbe, glänzende, kleine Prismen vom Schmelzpunkt 54,5—55°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

0,1696 g Sbst.: 8,9 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_7H_6O_3NCl$. Ber. Cl 18,9. Gef. Cl 18,6.

Aus der im Kolben zurückgebliebenen Flüssigkeit schied sich beim Erkalten das p-Nitroderivat ab und konnte durch Umkristallisieren aus Wasser oder Benzol gereinigt werden. Weiße, biegsame, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 144—145°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser.

0,1144 g Sbst.: 6,1 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_7H_6O_3NCl$. Ber. Cl 18,9. Gef. Cl 18,9.

Bei einem Versuch, die beiden Nitro-chlor-kresole direkt aus dem as. m-Chlor-o-toluidin durch Einleiten von nitrosen Gasen in die Lösung seines salpetersauren Salzes zu gewinnen, erhielt man nur die para-Verbindung und neben ihr das bekannte 2-Methyl-5-chlor-benzochinon vom Schmelzpunkt 105°, das mit den Wasserdämpfen überging.

2-Methyl-5-chlor-6-amino-phenol (XXV). Wurde aus dem Nitrokörper durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure gewonnen.

Weiße, glänzende, flache Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 151°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol, schwer in Wasser.

0,1230 g Sbst.: 7,9 ccm n/10-$AgNO_3$.
C_7H_8ONCl. Ber. Cl 22,5. Gef. Cl 22,8.

1,8-Dimethyl-4,5-dichlor-3-amino-phenoxazon (XXVII). Man schüttelte eine Lösung von 2,5 g des Aminophenols in 200 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge 36 Stunden bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff und kristallisierte das ausgeschiedene Oxydationsprodukt aus Toluol um. Ausbeute: 2 g = 85% d. Th.

Digitized by Google

Feine, verfilzte, blutrote Nädelchen. Schmelzpunkt: 308—309°. Schwer löslich in Toluol, sehr schwer in Alkohol, Eisessig und Benzol. Aus der malvenfarbigen Lösung in konz. Schwefelsäure fällt der Körper auf Zusatz von Wasser zum Teil in roten Flocken wieder aus.

0,0856 g Sbst.: 7,0 ccm N (20°, 754 mm). — 0,1137 g Sbst.: 7,32 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2$. Ber. N 9,1. Gef. N 9,2. — Ber. Cl 23,0. Gef. Cl 22,8.

2. 2-Methyl-3-chlor-6-amino-phenol (XXVIII)

2-Methyl-3-chlor-6-nitro-phenol. In einer Ausbeute von 30% d. Th. erhielt man dieses Phenol, als man in die wässerige Lösung des salpetersauren 2-Methyl-3-chlor-anilins nitrose Gase einleitete und das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf behandelte. Schmelzpunkt — 64° — und sonstige Eigenschaften stimmten mit den Literaturangaben[1]) überein.

2-Methyl-3-chlor-6-amino-phenol. Wurde mit Zinn und Salzsäure aus der Nitroverbindung gewonnen. Da das salzsaure Salz der Base schon in Gegenwart eines geringen Überschusses von Säure schwer löslich ist, empfiehlt es sich, nach dem Ausfällen des Schwefelzinns die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen und heiß zu filtrieren; beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat bereits ein großer Teil des Chlorhydrates aus und durch Zusatz von konz. Salzsäure kann die Fällung nahezu vollständig gemacht werden. Man setzt dann die Base mit Natriumsulfit in Freiheit und kristallisiert sie aus dünner schwefliger Säure um.

Weiße, mattglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 102°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Wasser.

0,1082 g Sbst.: 6,8 ccm n/10-$AgNO_3$.

C_7H_8ONCl. Ber. Cl 22,5. Gef. Cl 22,3.

1,8-Dimethyl-7-chlor-3-amino-phenoxazon (XXIX). Eine Lösung von 2 g des Phenols in 200 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Natronlauge wurde 10—15 Stunden mit Sauerstoff geschüttelt. Ausbeute: 1,4 g = 85% d. Th.

Winzige, dunkelrote, stark lichtbrechende Nädelchen aus Toluol. Schmelzpunkt: 278—279°. Löslichkeit und Verhalten gegen konz. Schwefelsäure sind ähnlich wie die des oben beschriebenen Dichlorderivates.

0,0792 g Sbst.: 7,0 ccm N (21°, 754 mm). — 0,1186 g Sbst.: 4,25 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$. Ber. N 10,2, Cl 12,9. Gef. N 9,9, Cl 12,7.

---

[1]) Noelting, B., Bd. 37, p. 1020 (1904); Davies, Soc., Bd. 119, p. 885 (1921).

Digitized by Google

Zur Umwandlung in ihr Acetylderivat kochte man 1 g der Base ½ Stunde mit 30 ccm Essigsäureanhydrid. Schon während des Siedens schieden sich aus der Lösung heller gefärbte Kriställchen aus, deren Menge sich beim Abkühlen vermehrte. Orangerot gefärbte Nädelchen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 304—305°. In den meisten organischen Mitteln schwer löslich.

0,1050 g Sbst.: 8,15 ccm N (19°, 752 mm). — 0,1238 g Sbst.: 3,97 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{13}O_3N_2Cl$. Ber. N 8,8, Cl 11,2. Gef. N 8,8, Cl 11,4.

VI. Versuche mit Derivaten von Xylenolen

Bearbeitet von J. Schornstein

1. o-Amino-p-xylenol (XXIII)

o-Nitro-p-xylenol. Um die Konstitution dieses Körpers[1]), die bisher nur aus seiner Flüchtigkeit mit Wasserdampf und seiner Verschiedenheit vom para-Derivat gefolgert war, sicher zu beweisen, reduzierte man seine Benzoylverbindung, wobei nach bekannten Analogien entweder ein N-Benzoat oder eine Benzenylbase oder beide entstehen mußten.

Das Benzoylderivat des Nitroxylenols kristallisiert aus Benzin in kleinen, derben Kristallen und schmilzt bei 79—80°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,0929 g Sbst.: 4,4 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{15}H_{13}O_1N$. Ber. N 5,2. Gef. N 5,3.

0,5 g dieser Substanz wurden in alkoholischer Salzsäure unter gelindem Erwärmen mit Zinnchlorür reduziert. Auf Zusatz von Wasser fiel ein weißer Niederschlag aus, der nur zum sehr geringen Teil in Lauge löslich war. Die Hauptmenge löste sich bis auf einen kleinen Rest in konz. Salzsäure und fiel auf Zusatz von Wasser wieder aus, zeigte also das Verhalten der Benzoxazole. Ohne weitere Reinigung schmolz dieses 2-Phenyl-4,7-dimethyl-benzoxazol bei 75°; aus verdünntem Alkohol schied es sich in kleinen weißen Nädelchen ab. Leicht löslich in organischen Mitteln.

0,0836 g Sbst.: 4,5 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{15}H_{13}ON$. Ber. N 6,3. Gef. N 6,1.

o-Amino-p-xylenol (XXIII). Dargestellt aus dem Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure. Ausbeute: 75% d. Th. Glänzende, weiße Blättchen

[1]) Auwers und Michaelis, B., Bd. 47, p. 1290 Anm. (1914).

Digitized by Google

aus Benzol. Schmelzpunkt: 149—150°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Chloroform, schwer in Wasser und Benzol.

0,0980 g Sbst.: 8,7 ccm N (13°, 757 mm).
$C_8H_{11}ON$. Ber. N 10,2. Gef. N 10,4.

Das N-Benzoat, durch partielle Verseifung des Dibenzoates gewonnen, wurde aus Benzol umkristallisiert. Verfilzte, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 210—211°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol.

0,0960 g Sbst.: 5,0 ccm N (16°, 738 mm).
$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. N 5,8. Gef. N 5,9.

Das O,N-Dibenzoat, nach Schotten-Baumann dargestellt, kristallisiert aus Benzol in weißen, verfilzten, mattglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt: 178—179°. Löslichkeit ähnlich wie beim Monobenzoat.

0,0990 g Sbst.: 3,7 ccm N (13°, 737 mm).
$C_{22}H_{19}O_3N$. Ber. N 4,1. Gef. N 4,3.

1,4,5,8-Tetramethyl-3-amino-phenoxazon (XXIV). Wurden 2 g Aminoxylenol in 250 ccm Wasser und 20—30 ccm verdünnter Natronlauge bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff geschüttelt, so war nach 5 Stunden die Oxydation beendet. Ausbeute: 1,6 g.

Etwas geringer war die Ausbeute, wenn man durch die gleiche Lösung bei Wasserbadtemperatur 12 Stunden Luft saugte.

Verfilzte, dunkel-bronzerote Nadeln aus Benzol. Beim Erhitzen beginnt der Körper bei etwa 250° zu sublimieren; im geschlossenen Röhrchen schmilzt er bei 275—276°. In den meisten organischen Mitteln sehr schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot; beim Verdünnen mit Wasser wird sie kirschrot, in dünneren Schichten malvenfarbig. Bei weiterem Verdünnen fällt der Körper in roten Flocken aus. Beim Verreiben mit konz. Salzsäure entsteht ein dunkles, schmutzig violett gefärbtes Salz, das sich beim Stehen an der Luft wieder zersetzt.

0,1194 g Sbst.: 0,3148 g CO_2, 0,0686 g H_2O. — 0,1124 g Sbst.: 0,2966 g CO_2, 0,0636 g H_2O. — 0,1534 g Sbst.: 0,4016 g CO_2, 0,0897 g H_2O. — 0,1301 g Sbst.: 11,75 ccm N (14°, 751 mm).
$C_{16}H_{18}O_2N_2$ (Chinonimid). Ber. C 71,1, H 6,7, N 10,4.
$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (Phenoxazon). Ber. C 71,6, H 6,0, N 10,4.
Gef. C 71,9, 72,0, 71,4, H 6,4, 6,3, 6,5, N 10,4.

0,5 g Substanz wurden ½ Stunde mit 25 ccm Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Erkalten schied sich die Monoacetylverbindung in glänzenden, roten Nädelchen ab. Aus einer Mischung von 1 Teil Essigsäureanhydrid

Digitized by Google

und 2 Teilen Eisessig kam der Körper in winzigen, leuchtend roten Kriställchen heraus. Leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Benzol, schwer in Alkohol. Schmelzpunkt: 228—229°.

0,0856 g Sbst.: 6,7 ccm N (20°, 752 mm).
$C_{18}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 9,0. Gef. N 8,8.

2. p-Brom-o-amino-p-xylenol (XXXIX)

p-Brom-o-nitro-p-xylenol. Zu einer eisgekühlen Lösung von 20 g p-Brom-p-xylenol[1]) vom Schmelzpunkt 87° in der vierfachen Menge Eisessig ließ man unter Turbinieren ein Gemisch von 6,5 g rauchender Salpetersäure und dem doppelten Volumen Eisessig langsam tropfen, goß dann in Wasser und leitete Dampf durch. Zunächst ging ein Öl über, das gesondert aufgefangen wurde. Dann folgte als feste Substanz das Nitroderivat, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin rein war. Aus dem öligen Produkt konnte durch Ausziehen mit Soda noch eine geringe Menge des Nitrokörpers erhalten werden.

Weiße, mattglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 102—103°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1092 g Sbst.: 5,4 ccm N (20°, 750 mm). — 0,1502 g Sbst.: 6,05 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_8H_8O_3NBr$. Ber. N 5,7, Br 32,5. Gef. N 5,6, Br 32,2.

p-Brom-o-amino-p-xylenol. Wurde mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Glänzende, weiße Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt: 135,5° bis 136°. Im allgemeinen leicht löslich, schwer in Petroläther.

0,1538 g Sbst.: 7,15 ccm n/10-$AgNO_3$. — 0,1166 g Sbst.: 5,4 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_8H_{10}ONBr$. Ber. Br. 37,0. Gef. Br. 37,2, 37,0.

Das O,N-Dibenzoyl-derivat krystallisiert aus Alkohol in winzigen, weißen Nädelchen und schmilzt bei 217—218°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol.

0,1030 g Sbst.: 3,2 ccm N (17°, 751 mm).
$C_{22}H_{18}O_3NBr$. Gef. N 3,3. Ber. N 3,5.

Oxydationsversuche. Schon bei der Darstellung des Brom-aminoxylenols beobachtete man, daß sich während des Eindampfens des Filtrates vom Schwefelzinn dunkle Flocken abschieden, die sich in konz. Schwefelsäure mit hellblauer Farbe lösten, doch gelang es nicht, diese Substanz in größeren Mengen zu gewinnen. Ferner fiel auf, daß auch aus stark salz-

[1]) Jacobsen, B., Bd. 11, p. 27 (1878).

Digitized by Google

saurer Lösung mit den Wasserdämpfen sich eine hellgelb gefärbte Substanz verflüchtigte, jedoch gleichfalls nur in geringer Menge. Bei den Versuchen, das Amino-phenol in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zu oxydieren, färbte sich die Flüssigkeit tief braun, schied aber nichts ab. Beim Ansäuern fiel eine dunkelbraune Substanz aus, die sich nicht in den kristallisierten Zustand überführen ließ und mit Schwefelsäure keine charakteristische Färbung gab. Unverändertes Ausgangsmaterial ließ sich nicht mehr nachweisen.

VII. Verschiedenes

Bearbeitet von J. Schornstein

1. o,o-Diamino-sym. m-xylenol (XXXVIII)

0,0-Diaceto-sym. m-xylenol. Bei vergleichenden Versuchen zur Darstellung dieses Körpers[1]) hat sich folgende Arbeitsweise bewährt: Zu einer Lösung von 10 g Xylenol und 25 g Acetylchlorid in 75 ccm Schwefelkohlenstoff gibt man unter Kühlung 30—35 g Aluminiumchlorid, erwärmt gelinde, bis die Salzsäureentwicklung etwas nachläßt, was etwa 2 Stunden dauert, läßt das Gemisch über Nacht stehen, destilliert den Schwefelkohlenstoff ab, erwärmt den Rückstand einige Zeit auf dem Wasserbad, zersetzt ihn dann mit Eis und Salzsäure, preßt das Rohprodukt auf Ton ab und kristallisiert es zweimal aus Methylalkohol um. Schmelzpunkt: 109—110°. Ausbeute: etwa 6 g.

Um das Dioxim des Körpers rasch rein zu erhalten, stumpft man nach beendeter Reaktion den größten Teil des Alkalis ab und fügt darauf unter Reiben mit dem Glasstab tropfenweise Essigsäure hinzu. Sobald der Niederschlag anfängt schmierig zu werden, stellt man durch einen Tropfen Natronlauge seine kristallinische Beschaffenheit wieder her und kristallisiert das Produkt 1—2mal aus Benzol um. Schmelzpunkt: 173—174°, wie angegeben.

o,o-Diamino-sym. m-xylenol. Man kocht das Dioxim 1 Stunde mit der 20fachen Menge Salzsäure 1 : 1, dampft bis zur Kristallisation ein, setzt aus dem salzsauren Salz durch Natriumsulfit das Diamin in Freiheit und kristallisiert es aus Wasser oder Toluol um.

Glänzende, weiße Blättchen, die sich leicht bräunlich färben. Schmelzpunkt: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Chloroform und heißem Wasser, schwer in Toluol.

0,0876 g Sbst.: 14,1 ccm N (17°, 752 mm).

$C_8H_{12}ON_2$. Ber. N 18,4. Gef. N 18,4.

---

[1]) Vgl. Auwers und Borsche, B., Bd. 48, p. 1711 (1915).

Digitized by Google

Oxydationsversuche. Der Körper wurde in alkalischer Lösung teils bei gewöhnlicher, teils bei Wasserbad-Temperatur mit Sauerstoff oder Luft behandelt. Die Lösungen färbten sich dunkel, schieden aber entweder nichts oder nur geringe Mengen amorpher brauner Produkte ab, wie sie ähnlich auch aus anderen Aminophenolen erhalten worden waren.

2. β-Amino-α-naphthol

2-Amino-naphthochinon-(1,4)-[1-oxy-2-naphthyl]-imid-(4) (XXXV). Man behandelte das Aminonaphthol nach der Vorschrift von Liebermann und Jacobson[1]) mit Ammoniak und Luft und dunstete die alkoholische Lösung des Oxydationsproduktes bei Zimmertemperatur im Vakuum ein. Trotz dieser vorsichtigen Arbeitsweise gelang es nicht, Präparate zu gewinnen, die bei den Analysen scharf stimmende Zahlen lieferten; übrigens lassen auch die von den genannten Autoren, sowie von Gattermann und Liebermann[2]) mitgeteilten Analysen an Genauigkeit zu wünschen übrig. Erhitzt man die Substanz, die tief violett gefärbt ist und sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe löst, kurze Zeit in Alkohol und dampft die Lösung ein, so hinterbleibt ein schwarzer Körper, der mit Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr gibt. Das gleiche Produkt schied sich ab, wenn man das Aminonaphthol bei Wasserbad-Temperatur oxydierte. Es ist daher anzunehmen, daß das offenbar sehr zersetzliche violette Chinonimid auch bei gewöhnlicher Temperatur bereits z. T. in diesen Körper übergeht.

Als man 0,25 g des Chinonimids und 0,2 g Semicarbazid-chlorhydrat in 40—50 ccm Alkohol etwa ¾ Stunde auf dem Wasserbad erwärmte, schied sich beim Eindampfen eine dunkelbraune Substanz aus, die anscheinend ein „Semicarbazon" des Ausgangsmaterials darstellte.

0,0508 g Sbst.: 8,2 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N_5$. Ber. N 18,9. Gef. N 18,4.

Der Körper hatte, ebenso wie das Chinonimid, keinen scharfen Schmelzpunkt. In Alkohol und Eisessig war er leicht, in Benzol und Äther schwer löslich. Auch von Natronlauge wurde er aufgenommen und fiel auf Zusatz von Säure wieder aus.

---

[1]) A., Bd. 211, p. 55 (1882).

[2]) A., Bd. 393, p. 213 (1912).

Digitized by Google

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie

herausgegeben von **Professor Dr. A. Eucken, Breslau**

Band 18 Heft 3

Über Azo-Indikatoren vom Typus des Methylgelb, Methylorange und Methylrot

von

A. Thiel, A. Dassler und F. Wülfken

Mit 21 Figuren im Text

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12 a
1924

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1924, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

Inhaltsübersicht

Seite

Vorbemerkungen 5
1. Einleitung 7
2. Methodisches 8
3. Das Material 10
4. Die Ergebnisse der optischen Messungen 14
a) Allgemeines 14
b) Die Zahlenwerte 16
c) Die Auswertung der optischen Messungen zur Ermittlung d. Indikatoreigenschaften 39
α) Allgemeiner Teil 39
β) Besonderer Teil 50
d) Übersicht 75
e) Folgerungen 78
α) Optisches Verhalten 78
β) Elektrolytnatur 82
5. Zur Theorie des Indikatorumschlages 85
6. Hilfsbestimmungen 96
a) Löslichkeitsmessungen 96
b) Gleichgewichtsmessungen an ungepufferten Lösungen von p-Helianthin 105
α) Löslichkeit und Umschlagsgrad von Helianthin in reinem Wasser und in Kochsalzlösung 106
β) Messung der Halbwertstufe in reinem Wasser mit Hilfe eines fremden Indikators 109
7. Konstitutionsfragen 111
a) Die Farbe azoider Derivate und ihre Veränderung durch Salzbildung 113
b) Azoide oder chinoide Konstitution der gelben Formen von Azo-Indikatoren . . 115
c) Das Gleichgewicht Gelb $\rightleftarrows$ Rot in Lösungen und im festen Zustande 116
Zusammenfassung der Hauptergebnisse 118

Digitized by Google

Digitized by Google

Vorbemerkungen

Die vorliegende Arbeit bildet zugleich die 8. Mitteilung[1]) aus einer zusammenhängenden Reihe von Veröffentlichungen mit dem gemeinsamen Obertitel:

„Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde"

Sie beschäftigt sich mit der wichtigen Gruppe der Azo-Indikatoren, und zwar mit solchen vom Typus des Dimethylamidoazobenzols, des Methylorange und des Methylrot. Diese Stoffe sind schon häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, ohne daß jedoch Messungsergebnisse von solcher Präzision erzielt worden wären, wie sie als Vorbedingung für eine exakte Prüfung der Anwendbarkeit der modifizierten Ostwaldschen Indikatorentheorie und eine kritische Vergleichung der optischen und elektrochemischen Indikatoreigenschaften unerläßlich ist. Diese Fragen betreffen aber die hauptsächlichen Grundlagen unserer heutigen Vorstellungen vom Wesen und von der Wirkung der azidimetrischen Indikatoren überhaupt, und so kommt denn den an den Azo-Indikatoren gewonnenen Erfahrungen grundsätzliche Bedeutung für das Gesamtgebiet der Indikatorenkunde zu.

Dieser Gesichtspunkt gab Anlaß dazu, das ganze Material im Zusammenhange zu veröffentlichen und von einer Zerlegung in einzelne, für die Zwecke einer Zeitschrift geeignete Abschnitte abzusehen. Daraus erklärt sich der Monographiecharakter der vorliegenden Arbeit. Trotzdem ist im Interesse der Kürze immer noch eine Menge von Einzelheiten weggelassen worden. Diese sind in den Dissertationen von Adolf Daßler[2]) und von Friedrich Wülfken[3]) zu finden.

Der Anteil meiner beiden Mitarbeiter an der experimentellen Untersuchung ist durch einen entsprechenden Vermerk — (D.) oder (W.) — in den Tabellen gekennzeichnet. A. Thiel.

---

[1]) 7. Mitteilung: ZS. f. anorg. u. allgem. Ch., Bd. 135, p. 1 (1924).

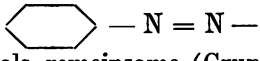
[2]) Über Azo-Indikatoren, Marburg 1923.

[3]) Untersuchungen über das Verhalten und die chemische Konstitution einiger Azo-Indikatoren, Marburg 1923.

Digitized by Google

Digitized by Google

1. Einleitung

Die überwiegende Mehrzahl der gebräuchlichen Indikatoren der Azidimetrie gehört folgenden drei Stoffklassen an: Azoverbindungen, Phthaleine (im weitesten Sinne, also einschließlich der Fluoreszeine und der Sulfonphthaleine) und Nitroverbindungen. Die dem Chemiker geläufigsten Vertreter dieser Indikatorengruppen sind Methylorange, Phenolphthalein und p-Nitrophenol. Wir beschränken uns hier auf Substanzen vom Azotypus, und zwar auf solche mit symmetrisch gebautem Kern, d. h. Abkömmlinge des Azobenzols  . Die von uns untersuchten Stoffe zeigen als gemeinsame (Gruppen-) Eigentümlichkeit einen Farbumschlag von Gelb (verschiedener Töne) nach Orange bzw. Rot (mit kleinerem oder größerem Gehalt an Blau), wenn man von tieferen nach höheren Säurestufen fortschreitet (bei fallenden p_H-Werten). Alle Umschlagsmitten liegen oberhalb des Neutralpunktes, d. h. $p_{H(^1/_2)}$ ist $< 7{,}00$ bei Zimmertemperatur.

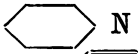
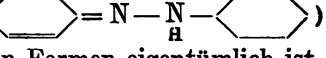
Unsere Untersuchung verfolgte drei Ziele:

1. Ermittlung der eigentlichen Indikatoreneigenschaften, d. h. vor allem der Gestalt und Lage der Charakteristik, sowie des okularen Eindruckes des Umschlages;
2. Feststellung des Zusammenhanges zwischen Farbeigenschaften und Konstitution und
3. Beantwortung der Frage nach den Beziehungen zwischen Farbgleichgewichten und Ionengleichgewichten im Sinne der modifizierten Ostwaldschen Theorie.

Ziel 1 hätte sich auch durch eine einfache kolorimetrische Untersuchung erreichen lassen. Wir haben jedoch eine möglichst hohe Genauigkeit der Messung angestrebt, um die Ergebnisse bei der Verfolgung des 3. Zieles zugrunde legen zu können.

Dieses selbst beanspruchte unser Hauptinteresse. Galt es doch, die grundlegende Frage zu entscheiden, ob man berechtigt ist, eine scharfe Trennung zwischen den Indikatorformen verschiedener Farbe und daher verschiedener Konstitution vorzunehmen derart, daß etwa der ungespaltene

Digitized by Google

Stoff auf der einen, das Ion auf der anderen Seite steht, oder ob Derivate derselben elektrochemischen Natur in beiden durch Farbe und Konstitution unterschiedenen Reihen vorkommen. Für die praktische Verwendung der Indikatoren freilich ist diese Frage ohne wesentliche Bedeutung; aber die theoretische Beherrschung des ganzen Phänomens verlangt Klarheit auch über diese prinzipielle Angelegenheit. Die Beziehungen endlich zwischen Farbe und Konstitution (Ziel 2) führen auf ein Gebiet, auf dem noch mancherlei strittig ist, gerade auch hinsichtlich des Umschlages unserer Indikatoren. Es handelt sich dabei um die Frage, welche Umstände das Eintreten so augenfälliger Farbänderungen bedingen, wie sie bei den Indikatoren im allgemeinen vorkommen, und somit letzten Endes um die Theorie der Farbe überhaupt. In unserem Falle stand im besonderen die Frage zur Entscheidung, ob für die gelben Formen der Azo-Indikatoren ausschließlich azoide Struktur (mit der allgemeinen Atomverkettung ) oder auch chinoide Struktur (mit dem Molekelgerippe ) anzunehmen ist, oder ob letztere allein den roten Formen eigentümlich ist.

2. Methodisches

Gegenstand der optischen Messungen war das Absorptionsvermögen für monochromatisches Licht im Bereiche des sichtbaren Spektrums. Wir maßen mit Hilfe des Spektralphotometers nach König-Martens den molaren Extinktionskoeffizienten, ε, gemäß der Beziehung

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \text{ oder } \varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}$$

(Lambert-Beersches Gesetz), wobei J_0 und J die Lichtintensität vor und nach dem Durchgange durch eine Schicht von der Dicke d (in cm) bei einer Farbstoffkonzentration von c (Mol/Liter) bedeutet. ε hat also die Dimension $\frac{cm^2}{m\ Mol}$ und läßt sich definieren als die reziproke Flächendichte des Farbstoffes oder diejenige Fläche (in cm^2), auf die man 1 Millimol Farbstoff homogen verteilen muß, damit das Licht beim Durchgange durch diese Schicht eine Schwächung seiner Intensität auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Wertes erfährt. Da diese ε-Werte meist unhandlich groß werden, geben wir überall das 10^{-5}fache davon. $10^{-5}\ \varepsilon$ oder $\varepsilon/_{100000}$ ist dann also der reziproke Wert der Schichtdicke d (in cm), durch welche die Lichtintensität (gemessen durch die Helligkeit) auf $^1/_{10}$ des Eintrittswertes verringert wird, falls die Lösung m/100000 für den Farbstoff ist.

Digitized by Google

Über Einrichtung und Handhabung des benutzten Spektralphotometers findet sich alles Erforderliche bei F. Grünbaum[1]). Als Lichtquelle diente teils eine Quarz-Quecksilberdampf-Lampe (Heraeus), teils ein Nernst-Stift. Es bedarf keiner näheren Erläuterung, daß im letzteren Falle die erzielbare Monochromasie unvollkommener ist als in ersterem. Sie hängt von der Breite der beiden Spalte (Eintrittsspalt und Okularspalt) des Photometers ab. Diese darf je nach dem Spektralgebiete mit Rücksicht auf die zu einer genaueren Messung erforderliche Helligkeit der Meßfelder nicht unter einen gewissen Minimalwert erniedrigt werden. Man kann leicht feststellen, welche Spaltbreiten einem Minimum der Meßfehler entsprechen, und dann durch Vorbeiwandernlassen des Okularspaltes vor einem Linienspektrum bestimmen, wieviel $m\mu$[2]) seine Breite deckt.

Die Breite des Eintrittsspaltes wurde in Anlehnung an Grünbaum beim Fortschreiten von etwa 600 $m\mu$ bis etwa 450 $m\mu$ Wellenlänge allmählich von 0,1 mm bis auf 0,2 mm erhöht; gleichzeitig mußte der Okularspalt von 0,25 mm bis 0,50 mm erweitert werden. Unter diesen Bedingungen beträgt die „Unreinheit" des ausgeblendeten Lichtes, d. h. die spektrale Breite des benutzten Ausschnittes, im Grün (bei $\lambda = 546$ $m\mu$) etwa 8 $m\mu$, im Indigo (bei $\lambda = 436$ $m\mu$) mindestens 5 $m\mu$, falls eine kontinuierliche Lichtquelle verwendet wird. Verschiedentlich wurden die mit kontinuierlichem Lichte gewonnenen Werte mit monochromatischem Lichte nachgeprüft, ohne daß dabei wesentliche Verschiedenheiten festgestellt werden konnten. Dieses Ergebnis erklärt sich aus der relativ geringen Schärfe der in den vorliegenden Fällen auftretenden Absorptionsbanden. In anderen Fällen (über die an anderer Stelle berichtet werden wird) zeigten sich dagegen beträchtliche Verschiedenheiten. Soviel als möglich wurde mit dem monochromatischen Lichte der Quecksilberlinien gearbeitet.

Zur Eichung der Photometerskala dienten Spektrallinien des Quecksilbers, des Heliums und einiger anderer Elemente.

Die Genauigkeit, mit der die einzelnen ε-Werte gemessen werden können, ist aus Gründen der physiologischen Leistung des menschlichen Auges in den verschiedenen Spektralgebieten verschieden. Hält man sich in der Nähe des günstigsten Winkelwertes (der Nicoldrehung), was sich durch die Anwendung geeigneter Farbstoffkonzentrationen und Schichtdicken in der Regel erreichen läßt, also dicht oberhalb und unterhalb eines „Unter-

---

[1]) Zur Photometrie der Absorptionsspektren von Lösungen (Dissertation, Berlin 1902) siehe auch Ann. d. Phys. [4], Bd. 12, p. 1004 (1903) sowie F. F. Martens und F. Grünbaum, ebenda, p. 984

[2]) Wir benutzen hinfort durchweg die korrekte Bezeichnung $m\mu$ (Millimy $= {}^1/_{1000}\,\mu$) statt der bisher noch herrschenden, aber inkorrekten Bezeichnung $\mu\mu$.

Digitized by Google

schiedswinkel"-Wertes von 50°, so kann man bei einiger Übung im Gebiete zwischen gelb und blau eine Genauigkeit von ± 1 % bei der Messung des ε-Wertes mit Sicherheit erzielen. Weniger günstig liegende Ablesungswinkel sowie Messungen im Violett oder im Rot bedingen größere Fehler, die mehrere Prozente betragen können.

Von großer Bedeutung ist die physiologische Unterscheidungsbereitschaft des Sehapparates. Vermeidung einer Überanstrengung des Auges und Enthaltung vom Genusse gewisser Anregungsmittel (Einwirkung von Nikotin, Koffein und Theobromin) hat sich als eine zur Erzielung zuverlässiger Ergebnisse unerläßliche Maßnahme erwiesen. Auf derartige Umstände dürfte bisher nur wenig geachtet worden sein.

Wir nennen die graphischen Darstellungen der Funktion $\varepsilon = f(\lambda)$ Absorptionskurven.

Es ist fast überflüssig, zu erwähnen, daß das Vergleichsrohr mit derselben Lösung gefüllt war, in der sich der Indikator befand, nur natürlich ohne Farbstoff.

Wir haben mit Schichtdicken bis zu 24 cm gearbeitet.

In den meisten Fällen wurden die bewährten Pufferlösungen, in der Regel nach Soerensen, zur Herstellung von Flüssigkeiten bestimmter Säurestufen benutzt, am häufigsten Citratgemische.

Alle optischen Messungen wurden, falls nichts Anderes erwähnt wird, bei Zimmertemperatur (19° ± 3°) ausgeführt ($K_w = 10^{-14.1}$).

Besondere Versuchsreihen zeigten, daß das Beersche Gesetz innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode gilt. Die Konzentration wurde dabei im Verhältnis von (maximal) 1 : 5 verändert.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung tadellos klarer Lösungen verwandt. Bei sehr schwerlöslichen Farbstoffen auftretende Trübungen können ganz grobe Fehler bedingen, indem das kurzwellige Licht besonders stark abgebeugt und zerstreut wird und daher das Absorptionsvermögen im Kurzwelligen außergewöhnlich hoch erscheint. Man kann derartige, allmählich verlaufende Verschiebungen der Absorptionskurven geradezu als vortreffliches Mittel zum Nachweise von Ausscheidungsvorgängen, denen vielfach ein Kolloidstadium vorausgeht, benutzen. Anderseits bildet die Konstanz des „molaren Extinktionskoeffizienten" ($\varepsilon = \varepsilon/_v \times v$) ein zuverlässiges Kriterium dafür, daß man sich noch im Gebiete homogener, echter Lösungen befindet.

3. Das Material

Es ist selbstverständlich, daß nur Präparate von genau bekannter Zusammensetzung und zuverlässiger Reinheit für die Messungen benutzt

Digitized by Google

würden; denn es wäre zwecklos, Zeit und Mühe und den ganzen Apparat umständlicher Präzisionsmessungen auf Substanzen von fragwürdiger Beschaffenheit zu verschwenden. Daher wurden alle Farbstoffe, sowohl die im Handel erhältlichen, als auch die von uns selbst dargestellten, nicht nur nach den Grundsätzen sauberer organisch-chemischer Methodik gereinigt und geprüft, sondern z. T. auch noch besonders einer Probe auf „optische Konstanz" unterworfen, d. h. so lange für sich selbst oder in Gestalt geeigneter Derivate (Alkalisalze u. dgl.) umkristallisiert, bis das Absorptionsvermögen in geeigneten Spektralgebieten sich innerhalb der Fehlergrenzen unserer optischen Meßmethode als konstant erwies. Diese Probe ist bei Stoffen, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen (Zersetzung!) und daher nicht in der üblichen Weise auf Reinheit geprüft werden können, unerläßlich.

Die Tabelle 1 (S. 12 u. 13) gibt einen Überblick über Art, Herkunft und Beschaffenheit des benutzten Materials. In der Abteilung A sind die eigentlichen Indikatorsubstanzen enthalten, während die Abteilung B eine Reihe von Stoffen enthält, die weiterhin zu Vergleichszwecken herangezogen werden, C ein Hilfspräparat aus der Klasse der Sulfonphthaleine.

Die mit einem *) versehenen Stoffe waren bisher noch unbekannt.

Die in der dritten Spalte der Tabelle 1 enthaltenen Sondernamen rühren z. T. von uns her (so bei Nr. 2 und 15—18), z. T. sind sie in Anlehnung an bereits gebräuchliche Bezeichnungen oder mit Rücksicht auf solche gebildet worden.

Hinsichtlich der Herstellung der aufgeführten Stoffe und der dabei gemachten Erfahrungen seien noch folgende Bemerkungen hinzugefügt.

Die meisten Verbindungen wurden selbst als Wägeform bei der Herstellung der Farbstofflösungen benutzt; nur bei Nr. 4 bis 7 und 9 dienten zu diesem Zwecke die Na-Salze.

Fast alle Azoverbindungen wurden nach der üblichen Methode der Kuppelung im Diazotierungsprozeß gewonnen[1]). Bei Nr. 13 und 14 wurde im besonderen nach H. Th. Tizard (bzw. T. F. Winmill)[2]) verfahren, bei Nr. 15 bis 19, 21 und 22 nach P. Grieß[3]), bei Nr. 20 nach Meyer-Jacobson[4]). Nr. 23 wurde nach Ch. Mills[5]), Nr. 24 nach der Vorschrift von H. A. Lubs und W. M. Clark[6]) dargestellt.

---

[1]) Nr. 11 bildet sich ungewöhnlich langsam, man muß das Kuppelungsgemisch mehrere Tage ruhig stehen lassen, um gute Ausbeuten zu erhalten.

[2]) Journ. Chem. Soc., Bd. 97, p. 2483 (1910).

[3]) Ber., Bd. 15, p. 2189, 2192 (1882); Lieb. Ann., Bd. 154, p. 208 (1870).

[4]) Lehrbuch II, 1, p. 397.

[5]) Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 67, p. 927 (1895).

[6]) Journ. Wash. Acad. Science Bd. 5, p. 609 (1915).

Digitized by Google

Tabelle 1

(Materialtabelle)

Nr.	Stoff	Sondername	Hersteller	Reinheits-Kennzeichen
		A.		
1	p-Amido-azobenzol	Anilingelb	Grübler u. Co.	gereinigt; Sm. P. 125°
2	p-Amido-azobenzol-p'-sulfosäure	Anilinorange	Daßler	optische Konstanz
3	p-Dimethylamido-azobenzol	(Di-)Methylgelb	Grübler u. Co.	gereinigt; Sm. P. 117°
4	p-Methylamido-azobenzol-p'-sulfosäure	Monomethylorange	Daßler	optische Konstanz
5	p-Dimethylamido-azobenzol-p'-sulfosäure	(Di-)Methylorange (als Na-Salz;) (p-)Helianthin	Kahlbaum	gereinigt; optische Konstanz
6	p-Dimethylamido-azobenzol-o'-sulfosäure	o-Helianthin	Wülfken	optische Konstanz
7	p-Aethylamido-azobenzol-p'-sulfosäure	Monoäthylorange	Daßler	„ „
8	p-Diäthylamido-azobenzol-p'-sulfosäure	(Di-)Aethylorange	Daßler	„ „
9	p-Benzylamido-azobenzol-p'-sulfosäure	Monobenzylorange	Daßler	„ „
10	p-Phenylamido-azobenzol-p'-sulfosäure	Monophenylorange; Tropäolin 00 (als Alkalisalz)	Grübler u. Co. Daßler	gereinigt; optische Konstanz
11	4-Diäthylamido-2-chlor-azobenzol-4'-sulfosäure	m-Chlor-(di-)äthylorange	Daßler	optische Kostanz
12	p-Dimethylamido-azobenzol-o'-carbonsäure	(o-)Methylrot	E. Merck	„garantiert chemisch rein“

Digitized by Google

Nr.	Stoff	Sondername	Hersteller	Reinheits-Kennzeichen
13	p-Dimethylamido-azobenzol-p′-carbonsäure	p-Methylrot	Wülfken	optische Konstanz
14	p-Diäthylamido-azobenzol-o′-carbonsäure	(o-)Aethylrot	Daßler	,, ,,
15	4-Amido-5-methyl-azobenzol-4′-sulfosäure	o-Toluidinorange	Wülfken	Analyse; opt. Konstanz
16	4-Amido-2-methyl-azobenzol-4′-sulfosäure	m-Toluidinorange	Wülfken	,, ,, ,,
17*)	4-Amido-3,5-dimethyl-azobenzol-4′-sulfosäure	vic. m-Xylidinorange	Wülfken	optische Konstanz
18*)	4-Amido-2,5-dimethyl-azobenzol-4′-sulfosäure	p-Xylidinorange	Wülfken	,, ,,
		B.		
19	Azobenzol-p-sulfosäure	—	Daßler	Analyse
20	p-Oxy-azobenzol	—	Daßler	Sm. P. 152°
21	p-Oxy-azobenzol-p′-sulfosäure	—	Daßler	optische Konstanz
22*)	4-Oxy-2,6-dimethyl-azobenzol-4′-sulfosäure	—	Daßler	,, ,,
23	m-Amido-azobenzol	m-Anilingelb	Daßler	Analyse; Sm. P. 68°
		C.		
24	Tetrabrom-phenol-sulfonphthalein	Bromphenolblau	Daßler	umkristallisiert

Digitized by Google

Bei einigen Stoffen wurden zwei verschiedene Modifikationen beobachtet, so bei Nr. 2, 4, 7 und 16, die z. T. schon von anderer Seite beschrieben sind[1]). Über Umwandlungs- und Gleichgewichtsbedingungen läßt sich noch nicht genügend Sicheres mitteilen.

Versuche zur Darstellung des 2,6-Dimethyl-Isomeren von Nr. 17 schlugen fehl, weil das symmetrische m-Xylidin nicht kuppelte; das o-Xylidinderivat war leider nicht zu erhalten, da das erforderliche vic. o-Xylidin nicht zugänglich war.

Bezüglich sonstiger Einzelheiten muß auf die eingangs angezogenen Dissertationen verwiesen werden.

4. Die Ergebnisse der optischen Messungen

a) Allgemeines

Wir geben nachfolgend im Zusammenhange das gesamte Zahlenmaterial unserer optischen Messungen wieder und lassen die darauf bezüglichen Erörterungen hinterher folgen.

Mit Rücksicht auf die Eigenart der verwendeten Farbstoffe wurde die molare Konzentration (c) von Fall zu Fall so gewählt, daß möglichst günstige Bedingungen für die Ablesungen am Spektralphotometer resultierten. Das ist nicht schwierig bei einigermaßen leichtlöslichen Stoffen, bereitet aber Verlegenheiten bei sehr schwerlöslichen Substanzen, weil man mangelnde Farbintensität nicht in beliebigem Umfange durch entsprechende Vergrößerung der Schichtdicken kompensieren kann im Hinblick auf die räumliche Begrenzung des Apparats. Unsere längsten Röhren waren 24 cm lang; auch bei dieser Schichtdicke war die Absorption bei manchen schwerlöslichen Stoffen unter besonderen Bedingungen so gering, daß die erzielte Meßgenauigkeit merklich kleiner ist als in der Mehrzahl der untersuchten Fälle.

Auch bei einem und demselben Farbstoffe war es erforderlich, je nach der Stelle der zu untersuchenden Absorptionskurven mit wechselnden Konzentrationen zu arbeiten. Eine Berechnung von ε aus einem bei einer beliebigen molaren Verdünnung (v) gemessenen ε/v ($= \varepsilon \cdot c$) ruht aber nur dann auf einer sicheren Grundlage, wenn für diesen Fall die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes erwiesen ist. Eine eingehende Prüfung haben wir beim Methylorange und beim Methylrot durchgeführt (Tabelle 2 und 3). Die Ergebnisse sprechen so eindeutig für die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bei diesen Stoffen innerhalb der Fehlergrenzen unserer Meßmethode, daß bei der weitgehenden Analogie im optischen Verhalten der

[1]) A. Hantzsch, Ber., Bd. 46, p. 1537 (1913); Bd. 48, p. 167 (1915).

Digitized by Google

übrigen untersuchten Farbstoffe mit den beiden hier herausgegriffenen Vertretern der ganzen Gruppe kein Anlaß vorliegt, an der allgemeinen Gültigkeit des genannten Gesetzes bei den hier in Frage kommenden Azoderivaten zu zweifeln. Diese Auffassung wurde durch eine Reihe von spektralphotometrischen Stichproben auch bei verschiedenen anderen Beispielen unseres Untersuchungsmaterials als zutreffend erwiesen. Einen weiteren Beweis liefert der gegenseitige Zusammenhang der Absorptionskurven unserer Indikatoren im Umschlagsintervall, wovon weiter unten noch die Rede sein wird.

Tabelle 2 (D)

Prüfung des Beerschen Gesetzes bei Helianthin (Methylorange)

Art der Lösung		0,1 n HCl		0,1 n NaOH			Citratstufe 4,20		Citratstufe 4,40	
Indikatorkonzentration c = Mol/Liter:		$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Wellenlänge λ (in mμ)	$\varepsilon/_{100000}$									
436		—	—	—	0,237	0,245	—	—	—	—
478		0,349	0,355	—	0,280	0,290	—	—	—	—
500		0,490	0,492	0,180	0,183	0,185	—	—	0,205	0,209
513		0,486	0,495	0,116	0,116	—	0,173	0,169	0,158	0,155
527		0,450	0,455	0,058	0,059	—	0,118	0,119	0,100	0,103

Die Abweichungen der ε-Werte bei verschiedenen Konzentrationen betragen höchstens ∞ 3,5 %, meist beträchtlich weniger, und liegen unregelmäßig, bald gleichsinnig mit der Konzentrationsverschiedenheit, bald in entgegengesetztem Sinne.

Tabelle 3 (D)

Prüfung des Beerschen Gesetzes bei Methylrot

Art der Lösung		0,1 n HCl		0,1 n NaOH	
Indikatorkonzentration c = Mol/Liter:		$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Wellenlänge λ (in mμ)	$\varepsilon/_{100000}$				
436		0,061	0,061	0,201	0,206
478		—	—	0,129	0,126
489		0,392	0,396	0,089	0,086
500		0,475	0,489	0,0482	0,0475
513		0,525	0,526	0,0224	0,0228
527		0,500	0,511	0,0079	0,0077
543		0,435	0,450	0,0022	0,0020
546		0,425	0,435	0,002	0,002
560		0,260	0,261	—	—
577		0,075	0,076	—	—

Digitized by Google

Hinsichtlich der ε-Differenzen gilt bei Methylrot (abgesehen von den kleinsten Werten von ε, bei denen die Messung relativ ungenau ist) im wesentlichen das beim Methylorange Gesagte.

In beiden Fällen darf also innerhalb der Meßgenauigkeit der Spektralphotometrie mit der Geltung des **Beer**schen Gesetzes gerechnet werden.

Es folgt nunmehr in den Tabellen 4 bis 27 das gesamte Material an optischen Messungsergebnissen.

b) Die Zahlenwerte

Das folgende Tabellenmaterial ist in derselben Weise geordnet, wie die Tabelle 1 (S. 12 u. 13). Zuerst sind also die Messungsergebnisse an den eigentlichen Azo-Indikatoren zusammengestellt, dann diejenigen an sonstigen Azo-Derivaten, endlich die Messungen an einer Hilfssubstanz. Bei jeder Einzeltabelle ist die Nummer beigefügt, welche die untersuchte Substanz in der Materialtabelle (Tabelle 1) trägt (M.-T. Nr. . . .).

Die Besprechung und Deutung des nachstehenden Zahlenmaterials wird wesentlich erleichtert, wenn man die Ergebnisse in die anschaulichere Form der graphischen Darstellung bringt. Diesem Zwecke dienen die Figuren 1 bis 21 (S. 40 bis 47).

Für alle Kurven ist im allgemeinen derselbe Maßstab angewandt worden; nur in einigen besonderen Fällen, in denen dies wegen relativ geringer Extinktionskoeffizienten zweckmäßig schien (Fig. 1 und 2, je eine Kurve der Fig. 18 und 19), sind die Ordinaten (ε/100000) in größerem Maßstabe eingetragen. Auch Fig. 21, bei der nicht die Werte von ε/100000, sondern von ε/6 70 000 als Ordinaten aufgetragen sind, zeigt einen abweichenden Maßstab (auch bei den Abszissen).

Die auf den Figuren dargestellten einzelnen Absorptionskurven eines und desselben Farbstoffes geben den Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizient und Wellenlänge für Lösungen einer bestimmten Säurestufe wieder. Wir nennen diese Absorptionskurven daher Isobathmen[1]). In den Tabellen 4 bis 27 finden sich die zu einer Isobathme gehörigen Zahlenwerte in derselben Horizontalreihe.

Würde man die zu einer und derselben Wellenlänge gehörenden Extinktionskoeffizienten in Lösungen verschiedener Säurestufe als Funktion der Säurestufe graphisch darstellen[2]), so erhielte man Isochromaten, S-förmig gekrümmte Kurven[3]), deren jede mit der Umschlagskurve

(Fortsetzung siehe S. 38)

[1]) Von ἴσος (gleich) und ὁ βαθμός (die Stufe).

[2]) Hierzu benutzt man also die Werte einer Vertikalspalte unserer Tabellen.

[3]) Siehe die in der 7. Mitteilung (p. 5) wiedergegebene Dissoziationskurve.

Digitized by Google

Tabelle 4

p-Amido-azobenzol, Anilingelb. M.-T. No. 1 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung Nr.	Art	Stufe	λ in mμ 405	436	450	468	478	489	500	513	527	543	546	560	577
1	1 n HCl	0,11	0,013	0,0315	—	—	0,096	0,105	0,101	0,090	0,055	0,0180	—	0,0036	—
2	0,1 n HCl	1,04	0,012	0,0283	0,046	0,067	0,078	0,083	0,081	0,069	0,0429	—	0,0131	0,0035	0,001
3	0,01 n HCl	2,02	0,028	0,036	—	—	—	0,072	0,071	0,060	0,037	—	0,0113	—	—
4	Citratgemisch	3,00	0,090	0,070	—	—	0,0483	0,0440	0,0409	0,0339	0,0212	—	—	—	—
5	0,01 n NaOH	12,06	0,155	0,109	0,076	0,0372	0,0222	0,0111	0,005	0,001	0,0007	—	~ 0	—	—

	Lösung Nr.	λ in mμ 405	436	450	468	478	489	500	513	527	543	546	560	a (Mittel)
Umschlagsgrad a (% Rot, bzw. Orange), berechnet [1].	3 a	89	90	—	—	—	85	87	87	86	—	86	—	87
	3 b	89	94	—	—	—	65	69	66	67	—	—	—	—
	4 a	46	48	—	—	47	46	53	48	49	—	—	—	48
	4 b	46	50	—	—	35	35	42	37	38	—	—	—	—

[1]) Nach der Gleichung $a = \frac{\varepsilon - \varepsilon_g}{\varepsilon_r - \varepsilon_g} \cdot 100$, worin für ε_g die Werte der Lösung Nr. 5 zu setzen sind, für ε_r diejenigen der Lösung Nr. 2 (a) bzw. Nr. 1 (b).

Digitized by Google

Tabelle 5

p-Amido-azobenzol-p′-sulfosäure, Anilinorange. M.-T. Nr. 2 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ										
Nr.	Art	Stufe	405	436	450	468	478	489	500	513	527	546	560
1	1 n HCl	0,11	0,015	0,0503	—	—	0,171	0,176	0,166	0,136	0,0715	0,017	—
2	0,1 n HCl	1,04	0,016	0,0446	0,085	0,119	0,139	0,147	0,132	0,108	0,056	0,015	0,0027
3	0,01 n HCl	2,02	0,035	0,055	—	—	0,129	0,133	0,122	0,100	0,052	0,014	—
4	Citratgemisch	3,00	0,120	0,106	—	—	0,087	0,075	0,0617	0,0456	0,025	0,0064	—
5	0,1 n NaOH	13,03	0,215	0,151	—	—	0,057	0,0355	0,0191	0,0075	0,0027	0,0010	0,0006

	Lösung Nr.	λ in mμ										a (Mittel)
		405	436	450	468	478	489	500	513	527	546	
Umschlagsgrad a (% Rot bzw. Orange), berechnet[1]).	3	90	90	—	—	88	88	91	92	93	93	$90^1/_2$
	4	(48)	42	—	—	37	35	38	38	42	39	39

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 5.
ε_r = Werte der Lösung Nr. 2.

Digitized by Google

Tabelle 6

p-Dimethylamido-azobenzol, Methylgelb. M.-T. Nr. 3 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in m μ											
Nr.	Art	Stufe	405	436	478	489	500	513	527	543	546	560	577	579	600
1	6 n HCl	< 0	0,0179	0,053	0,281	0,354	0,425	0,448	0,438	—	0,371	0,217	0,0436	—	0,003
2	1 n HCl	0,11	0,0124	0,048	0,231	0,285	0,343	0,361	0,346	—	0,282	0,138	0,0313	—	0,003
3	0,1 n HCl	1,04	0,015	0,0483	0,228	0,277	0,332	0,352	0,330	0,277	0,278	0,122	0,0304	0,021	0,0035
4	0,01 n HCl	2,02	0,0217	0,0566	0,222	0,270	0,320	0,333	0,313	—	0,269	0,125	0,0296	—	0,003
5	Citratgemisch	3,30	0,090	0,115	0,180	0,194	0,203	0,196	0,178	—	0,151	0,064	0,014	—	—
6	Citratgemisch	3,50	0,114	0,143	0,181	0,174	0,170	0,162	0,142	—	0,116	0,046	0,011	—	—
7	0,1 n NaOH	13,03	0,185	0,203	0,162	0,123	0,086	0,039	0,014	—	nicht mehr meßbar				

	Lösung Nr.	λ in m μ											α (Mittel)
		405	436	478	489	500	513	527	543	546	560	577	
Umschlagsgrad	5	56	57	(27)	46	48	50	52	—	54	53	46	51
α (% Rot), berechnet[1])	6	42	39	(29)	33	34	39	41	—	42	38	36	38

2*

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 7.
ε_r = Werte der Lösung Nr. 3.

Digitized by Google

Tabelle 7

p-Methylamido-azobenzol-p′-sulfosäure, Monomethylorange. M.-T. Nr. 4 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ									
Nr.	Art	Stufe	405	436	454	478	489	500	513	527	546	560	579
1	1 n HCl	0,11	0,022	0,113	—	0,448	0,503	0,512	0,469	0,350	0,132	—	—
2	0,1 n HCl	1,04	0,021	0,110	0,252	0,439	0,479	0,492	0,464	0,338	0,125	0,025	0,001
3	0,01 n HCl	2,02	0,031	0,115	—	0,419	0,466	0,466	0,431	0,315	0,118	—	—
4	Citratgemisch	3,20	0,117	0,170	—	—	0,309	0,279	0,242	0,174	—	—	—
5	0,01 n NaOH	12,06	0,217	0,224	0,231	0,162	0,119	0,079	0,0407	0,0163	0,0045	—	—

	Lösung Nr.	λ in mμ								α (Mittel)
		405	436	454	478	489	500	513	527	546	
Umschlagsgrad α (% Rot), berechnet[1])	3	95	96	—	93	96	94	84	93	94	93
	4	51	47	—	—	53	48	43	49	—	49

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 5.
ε_r = Werte der Lösung Nr. 2.

Digitized by Google

Tabelle 8

Methylorange, (p-)Helianthin. M.-T. Nr. 5 (D) $\varepsilon/100000$

Lösung Nr.	Art	Stufe	λ in mμ 405	436	478	489	500	513	527	546	560	577
1	10 n HCl	< 0	—	—	—	—	0,494	0,510	0,472	—	—	—
2	1 n HCl	0,11	—	—	0,369	—	0,508	0,506	0,468	—	—	—
3	0,1 n HCl	1,04	0,0145	0,076	0,349	0,421	0,490	0,486	0,450	0,310	0,124	0,022
4	0.01 n HCl	2,02	0,021	0,081	0,358	—	0,487	0,479	0,445	0,320	0,110	—
5	Citratgemisch	2,40	0,031	0,090	0,349	—	0,460	0,455	0,412	0,288	0,100	—
6	„	2,60	0,041	0,101	0,342	—	0,439	0,430	0,387	—	—	—
7	„	2,80	0,053	0,112	0,322	—	0,413	0,398	0,364	0,249	0,098	—
8	„	3,00	0,066	0,124	0,329	—	0,395	0,375	0,339	0,229	0,087	—
9	„	3,20	0,077	0,140	0,328	—	0,376	0,349	0,308	0,220	0,074	—
10	„	3,40	0,097	0,154	0,303	—	0,333	0,299	0,258	0,173	0,064	—
11	„	3,60	0,117	0,174	0,294	—	0,298	0,264	0,214	0,139	0,053	—
12	„	3,80	0,127	0,194	0,291	—	0,270	0,228	0,181	0,110	0,042	—
13	„	4,00	0,139	0,205	0,277	—	0,235	0,192	0,148	0,084	0,0306	—
14	„	4,20	0,157	0,221	0,278	—	0,214	0,171	0,1185	0,061	0,0225	—
15	„	4,40	0,152	0,214	0,276	0,252	0,207	0,1565	0,1015	0,051	0,020	—
16	0,1 n NaOH	13,03	0,180	0,237	0,275	0,247	0,182	0,116	0,059	0,0208	0,0064	0,003

	Lösung Nr.									α (Mittel)
Umschlagsgrad α (% Rot), berechnet[1])	5	90	91	(100)	—	90	92	90	92	80	89
	6	84	85	(91)	—	83	85	84	—	—	84
	7	77	78	(64)	—	75	76	78	79	78	77
	8	69	70	(73)	—	69	70	72	72	69	70
	9	62	60	(72)	—	63	63	64	69	58	63
	10	50	52	(38)	—	49	50	51	53	49	50½
	11	38	39	(26)	—	38	40	40	41	40	39
	12	32	27	(22)	—	29	30	31	31	31	30
	13	25	20	(27)	—	17	21	23	22	20	21
	14	14	10	(4)	—	10	15	15	14	14	13
	15	17	14	(1)	(3)	8	11	11	10	12	12

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 16. ε_r = Werte der Lösung Nr. 3.

Digitized by Google

Tabelle 9

o-Helianthin. M.-T. Nr. 6 (W)

$\varepsilon/100\,000$

Lösung Nr.	Art	Stufe	λ in mμ 436	469	479	490	502	516	529	543	561
1	6 n HCl	< 0	0,050	0,178	0,221	0,268	0,296	0,308	0,288	0,228	0,105
2	0,5 n HCl	0,37	0,045	0,154	0,200	0,229	0,257	0,256	0,229	—	—
3	0,1 n HCl	1,04	0,045	0,157	0,2005	0,230	0,253	0,254	0,231	0,177	0,080
4	Citratgemisch	1,50	0,046	—	—	—	0,254	0,251	0,229	—	—
5	„	1,80	—	—	—	—	0,249	0,249	0,225	—	—
6	0,01 n HCl	2,02	0,052	0,150	0,188	0,223	0,248	0,242	0,227	0,171	0,076
7	Citratgemisch	3,00	0,0815	0,1545	0,1785	0,195	0,203	0,198	0,174	0,1305	0,0545
8	„	3,50	0,114	0,154	0,162	0,164	0,157	0,142	0,123	0,088	—
9	„	4,00	0,1545	0,152	0 140	0,128	0,109	0,0895	0,065	0,041	0,018
10	„	5,00	—	—	—	0,102	0,068	0,041	0,022	—	—
11	0,1 n NaOH	13,03	0,178	0,1505	0,1225	0,095	0,0625	0,0365	0,0165	0,006	0,001
12	0,5 n NaOH	13,70	0,178	—	—	0,096	0,063	—	0,017	0,006	—

	Lösung Nr.	α (Mittel								
Umschlagsgrad α (% Rot), berechnet[1])	6	96	95	—?	(84)	95	97	95	98	97	95
	7	72½	73	(62)	72	74	74	74	73	73	68
	8	49½	48	(54)	51	51	50	49	50	48	—
	9	23	(18)	23	22	24	24	24	23	21	22
	10	3½	—	—	—	5	3	2	3	—	—

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 11.
ε_r = Werte der Lösung Nr. 3.

Digitized by Google

Tabelle 10

p-Äthylamido-azobenzol-p′-sulfosäure, Monoäthylorange. M.-T. Nr. 7 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ									
Nr.	Art	Stufe	405	436	454	478	489	500	513	527	546	560	579
1	1 n HCl	0,11	0,019	0,095	—	0,390	0,439	0,438	0,406	0,307	0,116	—	—
2	0,1 n HCl	1,04	0,0205	0,0907	—	0,350	0,404	0,408	0,383	0,288	0,109	0,0206	0,0025
3	0,01 n HCl	2,02	0,028	0,094	—	0,330	0,378	0,378	0,365	0,266	0,104	—	—
4	Citratgemisch	3,20	0,110	0,154	—	—	0,285	0,274	0,253	0,190	0,070	—	—
5	0,01 n NaOH	12,06	0,210	0,238	0,236	0,180	0,133	0,089	0,0466	0,0191	0,006	—	—
		Lösung Nr.										a (Mittel)	
Umschlagsgrad a (% Rot) berechnet[1])		3	96	98	—	88	90	91	95	92	95	93	
		4	53	57	—	—	56	58	61	64	62	59	

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 5.
ε_r = Werte der Lösung Nr. 2.

Digitized by Google

Tabelle 11

Äthylorange. M.-T. Nr. 8 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ											
Nr.	Art	Stufe	405	436	450	468	478	489	500	513	527	546	560	577
1	1 n HCl	0,11	—	0,040	—	—	—	0,194	0,214	0,211	0,201	0,144	—	—
2	0,1 n HCl	1,04	0,0111	0,0337	—	—	0,148	0,177	0,203	0,203	0,191	0,138	0,0476	0,0106
3	0,01 n HCl	2,02	—	0,039	—	—	—	0,179	0,203	0,200	0,191	0,142	—	—
4	Citratgemisch	4,00	0,069	0,120	—	—	0,232	0,232	0,223	0,191	0,151	0,100	0,033	—
5	0,1 n NaOH	13,03	0,153	0,254	0,327	0,368	0,365	0,335	0,278	0,192	0,108	0,0401	0,0127	0,0040
		Lösung Nr.												α (Mittel)
Umschlagsgrad α (% Rot), berechnet[1]		4	59	61	—	—	61	65	73	—	52	61	57	$61\frac{1}{2}$

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 5.
ε_r = Werte der Lösung Nr. 2.

Digitized by Google

Tabelle 12

p-Benzylamido-azobenzol-p′-sulfosäure, Monobenzylorange. M.-T. Nr. 9 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ										
Nr.	Art	Stufe	405	436	454	478	489	500	513	527	546	560	579
1	1 n HCl	0,11	0,0208	0,093	—	—	0,528	0,574	0,567	0,509	0,248	0,058	—
2	0,1 n HCl	1,04	0,023	0,093	0,231	0,426	0,507	0,551	0,537	0,447	0,236	0,052	0,0037
3	0,01 n HCl	2,02	0,058	0,119	—	—	0,477	0,502	0,487	0,423	0,200	0,049	—
4	Citratgemisch	3,00	0,177	0,205	—	—	0,245	0,226	0,192	0,156	0,075	—	—
5	0,01 n NaOH	12,06	0,246	0,255	0,244	0,179	0,131	0,0755	0,0391	0,0158	0,0059	~ 0	—
		Lösung Nr.											α (Mittel)
Umschlagsgrad α (% Rot), berechnet[1]		3	84	84	—	—	87	86	85	83	80	85	84
		4	31	31	—	—	29	30	29	28	29	—	$29^1/_2$

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 5.
ε_r = Werte der Lösung Nr. 1.

Digitized by Google

Tabelle 13

Monophenylorange, Tropäolin 00. M.-T. Nr. 10 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ													
Nr.	Art	Stufe	405	436	468	478	489	500	513	527	535	546	560	577	600	625
1	3 n HCl.....	— 0,23	0,015	0,0467	—	—	—	0,523	0,617	0,678	—	0,631	0,512	0,340	0,129	0,033
2	1 n HCl.....	0,11	0,016	0,0499	0,252	—	—	0,528	0,620	0,677	0,663	0,623	0,482	0,323	0,116	0,0304
3	0,1 n HCl.....	1,04	0,071	0,098	—	0,316	0,375	0,428	0,476	0,512	—	0,479	—	0,235	0,091	—
4	0,01 n HCl.....	2,02	0,174	0,201	—	—	—	0,228	0,222	0,212	—	0 186	0,140	0,093	0,028	—
5	0,01 n NaOH...	12,06	0,229	0,260	0,254	0,210	0,168	0,110	0,0663	0,0313	—	0,0134	0,0045	0,0020	≤ 0	—
		Lösung Nr.														α (Mittel)
Umschlagsgrad α (% Rot), berechnet [1]		3	74	(85)	—	—	—	76	74	74	—	76	—	73	78	75
		4	26	31	—	—	—	36	28	28	—	28	28	28	24	28½

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 5.
ε_r = Werte der Lösung Nr. 2.

Digitized by Google

Tabelle 14

m-Chlor-äthylorange. M.-T. Nr. 11 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung Nr.	Art	Stufe	λ in mμ 405	436	450	468	478	489	500	513	527	546	560	577
1	1 n HCl	0,11	0,012	0,0505	—	—	0,259	0,305	0,350	0,357	0,336	0,256	0,097	0,024
2	0,1 n HCl	1,04	0,015	0,0512	0,111	0,186	0,234	0,283	0,329	0,331	0,315	0,244	0,093	0,027
3	0,01 n HCl	2,02	0,024	0,0638	—	—	0,240	0,289	0,327	0,323	0,292	0,239	0,086	0,021
4	Citratgemisch	3,00	0,076	0,138	—	—	0,279	0,290	0,286	0,257	0,218	0,150	0,054	0,016
5	0,01 n NaOH	12,06	0,150	0,244	0,291	—	0,325	0,299	0,253	0,180	0,100	0,0382	0,0119	≈ 0

	Lösung Nr.	α (Mittel)											
Umschlagsgrad α (% Rot) berechnet [1]).	4	54½	55	55	—	—	51	56	(43)	51	55	54	52	59

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 5.
ε_r = Werte der Lösung Nr. 2.

Digitized by Google

Tabelle 15

(o-)Methylrot. M.-T. Nr. 12 (D) $\varepsilon/100000$

Lösung Nr.	Art	Stufe	λ in mμ 405	436	478	489	500	513	527	543	546	560	577	579	600
1	1 n HCl	0,11	—	—	0,330	0,410	0,494	0,539	0,520	0,463	—	0,284	—	0,067	—
2	0,1 n HCl	1,04	0,0121	0,061	0,321	0,396	0,489	0,526	0,511	0,450	0,435	0,261	0,076	0,061	0,0070
3	0,01 n HCl	2,02	0,015	0,0595	0,309	—	0,492	0,546	0,533	0,477	0,452	—	0,103	0,087	—
4	Citratgemisch	2,50	0,018	0,057	—	—	0,471	0,530	—	0,494	0,489	0,371	—	0,117	—
5	„	3,00	0,021	0,055	0,272	0,349	0,423	0,497	0,517	0,490	0,466	0,389	0,143	—	—
6	„	3,40	0,0248	0,057	—	0,347	0,424	0,500	0,509	0,482	0,484	0,391	0,156	—	—
7	„	3,60	0,025	0,060	0,257	0,334	0,413	0,491	0,514	0,475	0,486	0,383	0,149	0,128	—
8	„	4,00	0,042	0,070	0,249	0,320	0,400	0,468	0,479	0,453	0,453	0,383	0,149	0,129	—
9	„	4,50	0,070	0,097	0,214	0,264	0,315	0,370	0,388	0,377	0,361	0,322	0,128	0,104	—
10	„	5,00	0,122	0,136	0,187	0,199	0,215	0,237	0,243	0,224	0,224	0,191	0,075	0,065	—
11	„	5,50	0,167	0,176	0,154	0,138	0,121	0,119	0,114	0,107	0,106	0,090	0,0354	0,0296	—
12	„	6,00	0,180	0,200	0,139	0,107	0,076	0,056	0,049	0,041	0,0402	0,0335	0,0133	0,0108	—
13	0 1 n NaOH	13,03	0,190	0,205	0,128	0,087	0,048	0,022	0,0079	0,0020	0 0017	0 0004	0,0003	0,0002	—
Rote Form I: ε_{rI}, berechnet[1])			0,039	0 051	0,260	0,336	0,420	0,499	0,534	0,496	0,496	0,424	0,167	0,144	—

	Lösung Nr.													α (Mittel)
1. Umschlag:[2]) Umschlagsgrad α_1 (% Rot I), $1-\alpha_1$ = % Gelb	8	(98)	88	92	94	95	94	90	91	91	90	89	90	91
	9	79	70	65	71	72	73	72	76	76	76	77	72	73
	10	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	11	(15)	19	20	21	20	20	20	21	21	21	21	21	20½
	12	7	(3)	8	8	8	7	8	8	8	8	8	8	8
2. Umschlag:[2]) σ_2 (% Rot II), $1-\sigma_2$ = % Rot I	3	—	—	(80)	—	—	—	—	—	—	—	70	69	69½
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32½	—	32½	32½
	5	—	—	20	22	—	—	—	—	—	21½	26	—	22

[1]) [2]) Wegen der Berechnung von α siehe den Text (p. 64).

Digitized by Google

Tabelle 16

p-Methylrot. M.-T. Nr. 13 (W)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ										
Nr.	Art	Stufe	405	436	469	479	490	502	516	529	543	561	579
1	0,1 n HCl	1,04	0,030	0,072	0,295	0,366	0,450	0,522	0,535	0,486	0,387	0,140	0,024
2	0,1 n NaOH	13,03	—	0,222	0,259	0,240	0,208	0,162	0,125	0,056	0,019	—	—
3	1 n NaOH	13,97	—	0,222	0 252	0,236	0,201	0,160	—	0,060	0,018	0,006	—

Digitized by Google

Tabelle 17

(o-) Äthylrot. M.-T. Nr. 14 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ											
Nr.	Art	Stufe	405	436	450	478	489	500	513	527	546	560	577	600
1	0,1 n HCl	1,04	0,0135	0,0449	0,112	0,239	0,298	0,352	0,394	0,374	0,333	0,174	0,0638	0,0045
2	Citratgemisch	2,00	0,0122	0,0433	—	0,237	0,286	0,345	0,389	0,384	0,363	0,228	0,086	0,006
3	„	3,00	0,0134	0,0429	—	0,229	0,308	0,372	0,441	0,458	0,433	0,324	0,157	0,012
4	„	4,00	0,0193	0,0472	—	0,229	0,298	0,372	0,452	0,475	0,442	0,388	0,180	0,013
5	„	5,00	0,073	0,106	—	0,227	0,263	0,305	0,341	0,354	0,336	0,287	0,128	0,010
6	„	6,00	0,166	0,215	—	0,215	0,181	0,151	0,130	0,110	0,099	0,082	0,037	0,004
7	0,01 n NaOH	12,06	0,197	0,267	0,282	0,200	0,139	0,0874	0,0413	0,0154	0,0056	~ 0	~ 0	~ 0
Umschlagsgrad[1])		Lösung Nr.	α (Mittel)											
α_1 (% Rot I)		5	74	70	73	—	(93)	78	77	73	74	76	74	71	77
		6	22	17	24	—	(52)	26	23	22	21	21	21	21	(31)
α_2 (% Rot II)		2	80	—	—	—	—	—	—	—	90	73	75	81	82
		3	19	—	—	—	—	—	—	19	17	8	30	20	—

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 7.
ε_{rI} = Werte der Lösung Nr. 4.
ε_{rII} = Werte der Lösung Nr. 1.

Digitized by Google

Tabelle 18

o-Toluidinorange. M.-T. Nr. 15 (W)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ										
Nr.	Art	Stufe	405	436	469	479	490	502	516	529	543	561	
1	2 n HCl	—0,12	0,052	0,075	0,192	0,224	0,223	0,224	0,199	0,127	0,048	0,016	
2	1 n HCl	0,11	0,055	0,066	0,149	0,173	0,182	0,183	0,154	0,095	0,039	0,014	
3	0,5 n HCl	0,37	0,050	0,064	0,138	0,163	0,170	0,159	0,141	0,086	0,029	0,008	
4	0,1 n HCl	1,04	0,059	0,068	0,131	0,148	0,154	0,148	0,129	0,080	0,033	0,012	
5	0,01 n HCl	2,02	0,071	0,073	0,123	0,139	0,143	0,136	0,114	0,074	0,030	0,010	
6	Citratgemisch	2,20	0,074	0,076	0,120	0,135	0,136	—	0,112	—	0,027	—	
7	„	3,00	0,122	0,107	0,101	0,097	0 090	0,078	0,064	0,038	0,018	0,007	
8	„	4,00	0,166	0,125	0,081	0,067	0,051	0 036	0,025	0,013	0,008	0,003	
9	„	6,00	0,168	0,132	0,080	0,064	0,045	0,029	0,018	0,010	0,008	0,003	
10	0,1 n NaCH	13,03	0,216	0,178	0,116	0,095	0,081	0,061	0,055	0,042	0,032	0,022	
11	0,5 n NaOH	13,70	0,220	0,174	0,118	0,093	0,083	0,060	0,056	0,042	0,032	0,020	
		Lösung Nr.											a (Mittel)
Umschlagsgrad a (% Orange), berechnet [1]		5	89	92	84	89	90	90	87	91	88	78	88
		6	86	88	78	85	84	—	85	—	76	—	83
		7	42	39	41	39	41	41	41	40	40	44	41
		8	2	11	2	4	6	6	6	4	—	—	5

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 9.
ε_o = Werte der Lösung Nr. 4.

Digitized by Google

Tabelle 19

m-Toluidinorange. M.-T. Nr. 16 (W)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ											
Nr.	Art	Stufe	405	436	469	479	490	502	509	516	522	529	543	561	
1	1 n HCl	0,11	0,061	0,077	0,167	0,191	0,202	0,186	—	0,152	—	0,100	0,049	0,028	
2	0,5 n HCl	0,37	0,061	0,079	0,156	0,171	0,180	0,167	—	0,139	—	0,088	0,047	0,024	
3	0,01 n HCl	2,02	0,062	0,078	0,152	0,165	0,165	0,149	—	0,127	—	0,080	0,035	0,021	
4	Citratgemisch	2,30	—	0,078	—	0,161	0,159	—	—	0,129	—	—	0,035	0,021	
5	„	3,00	0,077	0,084	0,130	—	0,135	—	—	0,103	—	—	0,029	0,018	
6	„	4,00	0,118	0,091	0,087	0,084	0,076	0,061	—	0,048	—	0,033	0,018	0,013	
7	„	6,00	0,142	0,096	0,062	0,051	0,038	0,028	—	0,018	—	0,016	0,011	0,010	
8	Boratgemisch	8,00	0,151	0,110	0,080	0,070	0,056	0,047	—	0,036	—	0,026	0,020	0,014	
9	0,01 n NaOH	12,06	0,152	0,126	0,111	0,098	—	0,075	—	0,063	—	0,050	0,036	0,023	
10	0,1 n NaOH	13,03	0,153	0,128	0,115	0,099	0,089	0,074	—	0,065	—	0,050	0,034	0,022	
11	0,5 n NaOH	13,70	0,153	0,133	0,116	0,102	0,089	0,075	0,069	0,065	0,057	0,050	0,034	0,021	
		Lösung Nr.													α (Mittel)
Umschlagsgrad α (% Orange) berechnet[1])		5	81	67	76	—	76	—	—	78	—	—	75	73	75
		6	30	28	28	29	30	27	—	28	—	26	29	27	28

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 7.
ε_o = Werte der Lösung Nr. 3.

Digitized by Google

Tabelle 20

vic. m-Xylidinorange. M.-T. Nr. 17 (W)

$\varepsilon/100000$

Nr.	Lösung Art	Stufe	λ in mμ 436	469	479	490	502	516	529	543	
1	0,5 n HCl	0,37	0,088	—	0,363	0,417	0,447	0,389	0,265	0,091	
2	0,1 n HCl	1,04	0,099	0,315	0,377	0,417	0,428	0,378	0,258	0,102	
3	0,01 n HCl	2,02	0,104	—	0,342	0,368	0,382	0,336	—	—	
4	Citratgemisch	2,85	—	—	0,229	0,236	0,231	0,195	—	—	
5	„	3,00	0,137	0,188	0,201	0,205	0,201	0,163	0,112	0,043	
6	„	3,10	—	0,185	—	0,193	0,177	0,150	0,099	0,038	
7	„	4,00	0,159	0,117	0,101	0,076	0,057	0,041	0,023	0,010	
8	„	6,00	0,160	0,099	0,078	0,052	0,031	$\sim$0	$\sim$0	$\sim$0	
9	0,1 n NaOH	13,03	0,164	0,104	0,079	0,053	0,031	0,016	0,007	0,003	
10	0,5 n NaOH	13,70	0,166	0,100	0,079	0,054	0,031	0,017	0,008	0,004	

	Lösung Nr.								a (Mittel)
Umschlagsgrad a (% Orange), berechnet mit ε_g = Werte der Lösung Nr. 8, ε_o = Werte der Lösung Nr. 2.	3	87	—	88	87	88	89	—	—	88
	4	—	—	51	50	50	52	—	—	51
	5	38	41	41	42	43	43	43	42	42
	6	—	40	—	39	37	40	38	37	38
	7	(2)	8	8	7	7	11	9	10	8

Digitized by Google

Tabelle 21

p-Xylidinorange M.-T. Nr. 18 (W)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ								
Nr.	Art	Stufe	436	469	479	490	502	516	529	543	
1	0,5 n HCl	0,37	0,120	0,340	0,388	0,408	0,394	0,310	0,182	0,057	
2	0,1 n HCl	1,04	0,120	0,314	0,377	0,397	0,384	0,293	0,173	0,056	
3	Citratgemisch	3,00	0,125	0,272	0,318	0,329	0,314	0,237	0,140	—	
4	„	3,10	0,129	0,250	0,289	0,305	0,282	0,214	0,128	0,039	
5	„	3,60	—	—	—	0,229	0,214	0,160	0,092	—	
6	0,1 n NaOH	13,03	0,146	0,102	0,081	0,061	0,036	0,022	0,012	0,004	
7	0,5 n NaOH	13,70	0,150	0,100	0,083	0,060	0,038	0,022	0,012	0,004	
		Lösung Nr.									α (Mittel)
Umschlagsgrad α (% Orange), berechnet [1]		3	81	80	80	80	80	79	80	—	80
		4	65	70	70	73	71	71	72	67	70
		5	—	—	—	50	51	51	50	—	50½

[1]) ε_g = Werte der Lösung Nr. 6.
ε_o = Werte der Lösung Nr. 2.

Digitized by Google

Tabelle 22

Azobenzol-p-sulfosäure. M.-T. Nr. 19 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			Farbstoff-konzentration	λ in mμ								
Nr.	Art	Stufe	Mol/Liter	405	436	450	468	478	489	500	513	527
1	0,1 n HCl	1,04	$5 \cdot 10^{-4}$	0,0072	0,0088	0,0076	0,0049	0,0036	0,0024	0,0014	0,0007	0,0004
2	0,01 n NaOH	12,06	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0071	0,0089	0,0079	0,0052	0,0038	0,0024	0,0016	0,0006	0,0004

Tabelle 23

p-Oxy-azobenzol. M.-T. Nr. 20 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			Farbstoff-konzentration	λ in mμ									
Nr.	Art	Stufe	Mol/Liter	405	436	450	468	478	489	500	513	527	546
1	0,1 n HCl	1,04	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0362	0,0220	0,0166	0,0088	0,0055	0,0037	0,0017	0,0008	0,0003	—
2	0,02 n HCl	1,72	$2 \cdot 10^{-5}$	0,0364	0,0207	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0,01 n NaOH	12,06	$2 \cdot 10^{-5}$	0,246	0,216	0,190	0,104	0,064	0,035	0,0154	0,0048	0,0011	0,0003
4	0,1 n NaOH	13,03	$2 \cdot 10^{-5}$	0,246	0,219	0,200	0,105	0,061	0,036	0,0160	—	—	—

Digitized by Google

Tabelle 24

p-Oxy-azobenzol-p′-sulfosäure. M.-T. Nr. 21 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			Farbstoff-konzentration	λ in mμ									
Nr.	Art	Stufe	Mol/Liter	405	436	450	468	478	489	500	513	527	546
1	0,01 n HCl	2,02	$1 \cdot 10^{-4}$	0,049	0,0259	0,019	0,0096	0,0073	0,0045	0,0024	0,00094	0,0003	—
2	0,01 n NaOH	12,06	$2 \cdot 10^{-5}$	0,25	0,264	0,260	0,200	0,156	0,102	0,056	0,0243	0,0081	0,0010
3	0,1 n NaOH	13,03	$2 \cdot 10^{-5}$	0,26	0,271	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 25

4-Oxy-2,6-dimethyl-azobenzol-4′-sulfosäure. M.-T. Nr. 22 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			Farbstoff-konzentration	λ in mμ										
Nr.	Art	Stufe	Mol/Liter	405	436	450	468	478	489	500	513	527	546	577
1	0,1 n HCl	1,04	$1 \cdot 10^{-4}$	0,025	0,0254	0,027	0,023	0,020	0,0165	0,0119	0,0074	0,0040	0,0018	0,0003
2	0,01 n HCl	2,02	$1 \cdot 10^{-4}$	0,025	0,0246	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0,01 n NaOH	12,06	$2 \cdot 10^{-5}$	0,21	0,146	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0,1 n NaOH	13,03	$2 \cdot 10^{-5}$	0,22	0,146	0,135	0,127	0,115	0,096	0,074	0,057	0,039	0,019	—

Digitized by Google

Tabelle 26

m-Amido-azobenzol. M.-T. Nr. 23 (D)

$\varepsilon/100000$

Lösung			λ in mμ								
Nr.	Art	Stufe	405	436	450	468	478	489	500	513	527
1	0,1 n HCl	1,04	0,0078	0,0092	0,0070	0,0045	0,0031	0,00194	0,00127	0,0006	0,0004
2	Citratgemisch	3,00	0,0103	0,0109	0,0080	0,0051	0,0035	—	—	—	—
3	„	3,60	0,0148	0,0132	0,0101	0,0059	—	—	—	—	—
4	0,01 n NaOH	12,06	0,0225	0,0177	0,0139	0,0079	0,0052	0,0032	0,0018	0,0010	0,0005
5	0,1 n NaOH	13,03	0,022	0,0182	0,0140	0,0079	0,0053	—	—	—	—
		Lösung Nr.									α (Mittel)
Umschlagsgrad α (% „saure" Form), berechnet[1]		2	83	80	86	82	81	—	—	—	82½
		3	52	53	55	59	—	—	—	—	55

[1]) ε_a („alkalische Form) = Werte der Lösung Nr. 4.
ε_s („saure" Form) = Werte der Lösung Nr. 1.

Digitized by Google

Tabelle 27

Bromphenolblau. M.-T. Nr. 24 (D)

$\frac{s}{670\,000}$

Nr.	Lösung Art	Stufe	λ in mμ 405	436	478	489	500	513	527
1	0,1 n HCl	1,04	0,0287	0,0395	0,0195	0,0150	0,0091	0,004	0,001
2	Citratgemisch	3,80	—	—	—	—	—	—	—
3	„	3,90	—	—	—	—	—	—	—
4	„	4,00	0,0168	0,0186	0,0139	0,0131	0,0132	0,0151	0,0200
5	0,01 n NaOH	12,06	0,0082	0,0014	0,0085	0,0120	0,0149	0,0229	0,0328
		Lösung Nr.							
Umschlagsgrad α (% „saure" Form), berechnet [1]		2	—	—	—	—	—	—	—
		3	—	—	—	—	—	—	—
		4	42	45	49	37	(29)	41	40

[1]) ε_a = Werte der Lösung Nr. 5.
ε_s = Werte der Lösung Nr. 1.

(Charakteristik) des betreffenden Farbstoffs übereinstimmt. Aus ihnen könnte man also Umschlagsintervall und Halbwertstufe entnehmen. Wir ziehen für diesen Zweck das im nächsten Abschnitte zu erörternde rechnerische Verfahren vor.

Die Isochromaten besitzen im allgemeinen bei gleicher Länge (Δp_H) verschiedene Höhe ($\Delta\varepsilon$), je nach der Verschiedenheit von ε bei der reinen „sauren" und der reinen „alkalischen" Form des Farbstoffes; sie erscheinen mithin mehr oder weniger flach (gestreckt) oder mit verschieden großem Ordinatenmaßstab dargestellt. An einer bestimmten Stelle der Wellenlängenskala wird oft sogar $\Delta\varepsilon = 0$, die Isochromate mithin zur geraden Linie; es ist das diejenige Stelle, an der sich die Absorptionskurven von „saurer" und „alkalischer" Form schneiden. Diese Eigentümlichkeit ist bei der Mehrzahl der Diagramme mit aller Deutlichkeit zu erkennen. Wir nennen diesen Punkt eines Diagramms den isosbestischen[1]) Punkt (λ_i ; ε_i) des Farbstoffs; er ist der Schnittpunkt aller Isobathmen des Um-

[1]) Von ἴσος (gleich) und σβεννύναι (auslöschen); isosbestischer Punkt also = Stelle gleicher Extinktion (Auslöschung).

Digitized by Google

Tabelle 27 (Fortsetzung)

Bromphenolblau. M.-T. Nr. 24 (D)

ε/670 000

λ in m μ											
543	546	560	570	577	579	585	594	600	612	625	653
~ 0										→	~ 0
—	—	—	—	—	—	0,0549	0,0509	0,0401	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,0637	0,0589	0,0477	—	—	—
0,0287	0,0296	0,0402	0,0500	0,0580	0,0640	0,0720	0,0700	0,0550	0,0240	0,008	—
0,0481	0,0496	0,0687	0,0847	0,100	0,111	0,123	0,118	0,0907	0,0396	0,0101	0,0014
											a (Mittel)
—	—	—	—	—	—	53	57	56	—	—	55
—	—	—	—	—	—	46	50	47	—	—	48
40	40	42	41	42	42	40	35	39	39	(21)	41

schlagsintervalls. Von seiner Bedeutung für die Ermittlung der Indikatoreigenschaften wird sogleich noch die Rede sein.

c) Die Auswertung der optischen Messungen zur Ermittlung der Indikatoreigenschaften

α) Allgemeiner Teil

Sieht man von den für die praktische Verwendung eines Indikators außerordentlich wichtigen, für seine Brauchbarkeit vielfach geradezu entscheidenden subjektiven Farbstoffeigenschaften (Farbintensität und Farbton) ab, verzichtet man also auf die Beurteilung des Eindruckes, den der Farbumschlag auf das unbewaffnete menschliche Auge macht, so bleibt als nächste Aufgabe der (reinen[1])) Indikatorenkunde die Ermittlung des Umfangs und der Lage des Umschlagsintervalls sowie der Halbwertstufe übrig, woraus sich dann die Gestalt der Charakteristik zwangsläufig ergibt.

(Fortsetzung siehe S. 48)

[1]) Siehe 6. Mitteilung (ZS. f. anorg. u. allg. Ch., Bd. 132, p. 176 [1923].)

Digitized by Google

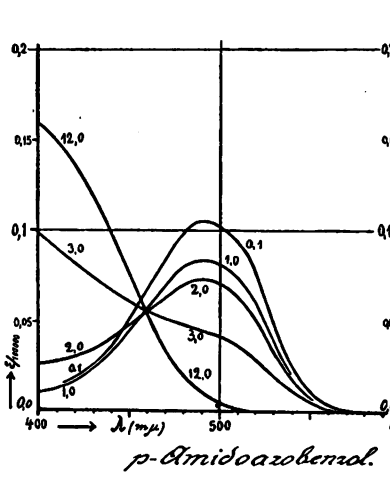


Fig. 1

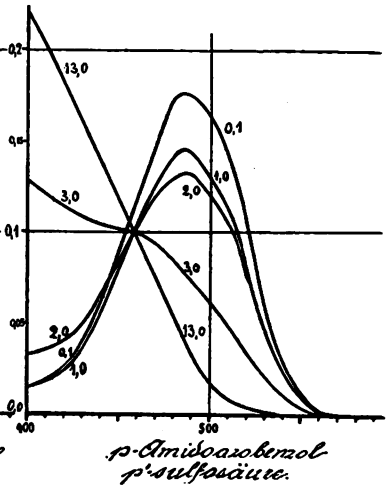


Fig. 2

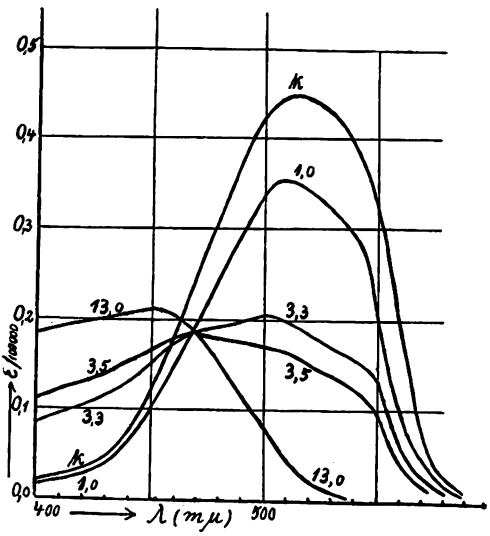


Fig. 3

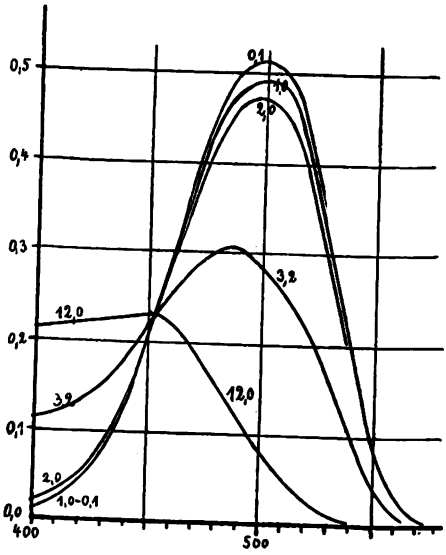
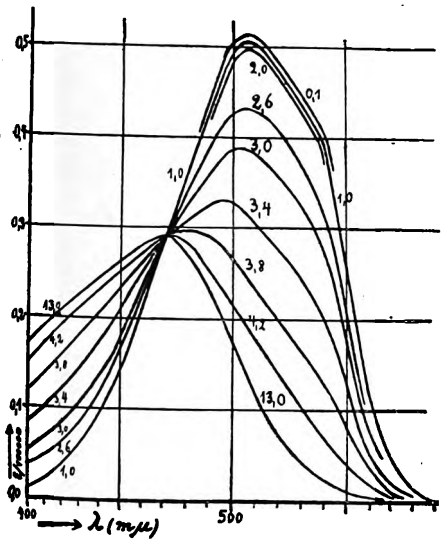


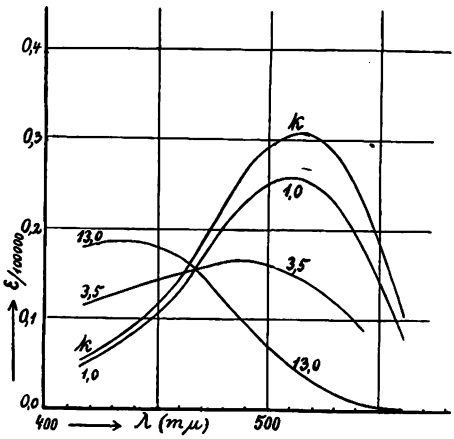
Fig. 4

Digitized by Google



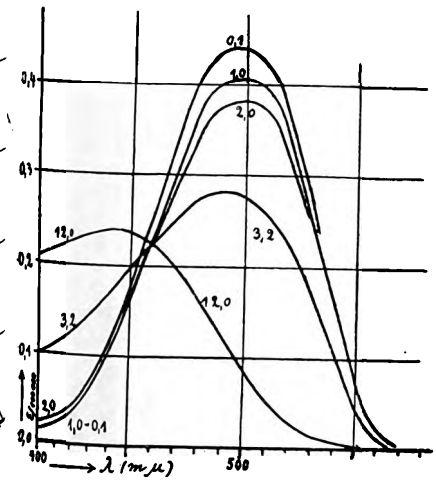
Methylorange.

Fig. 5



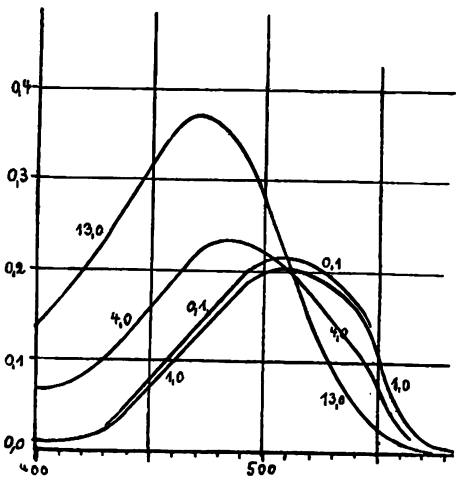
o-Helianthin

Fig. 6



Monoäthylorange

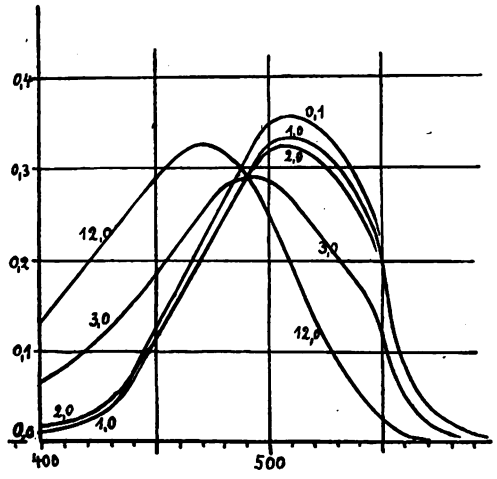
Fig. 7



Diäthylorange

Fig. 8

Digitized by Google



m-Chlordiäthylorange

Fig. 9

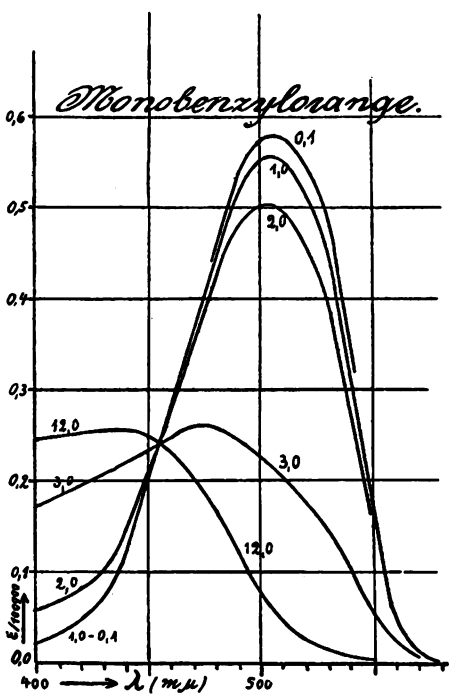


Fig. 10

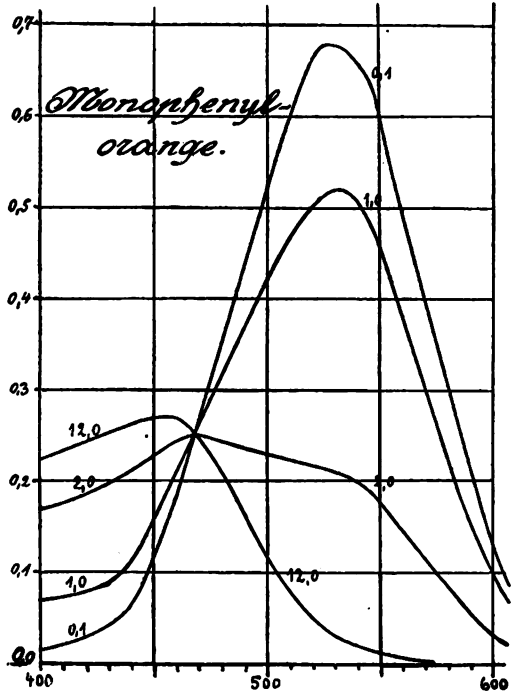


Fig. 11

Digitized by Google

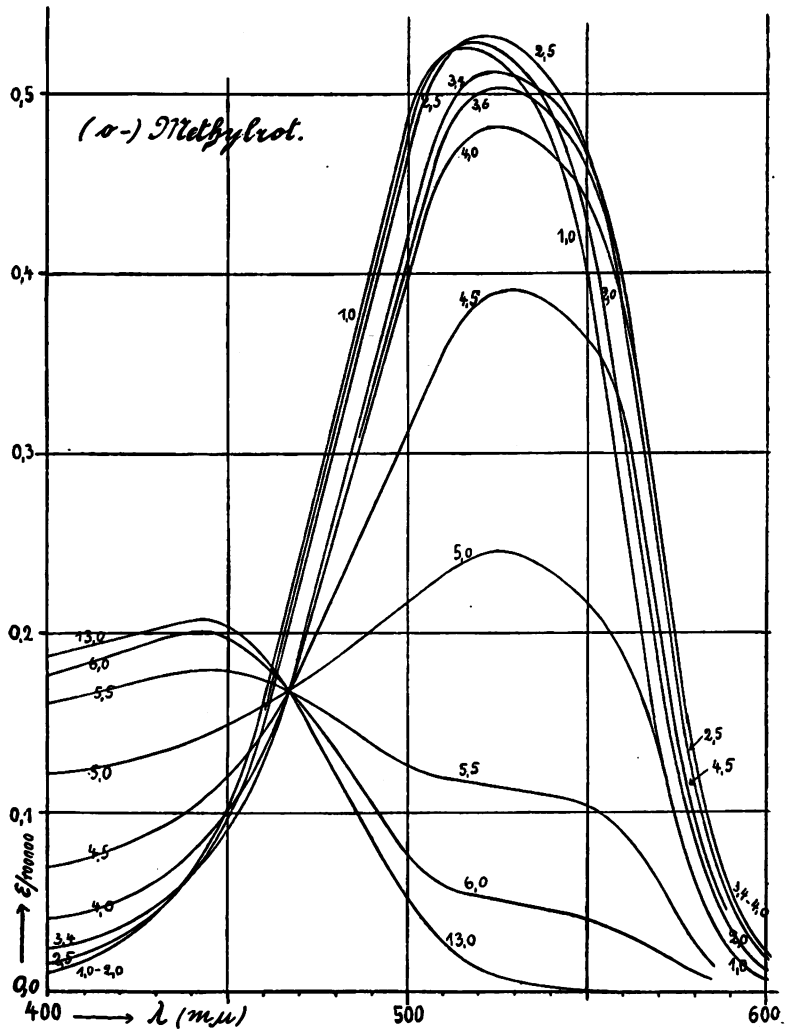
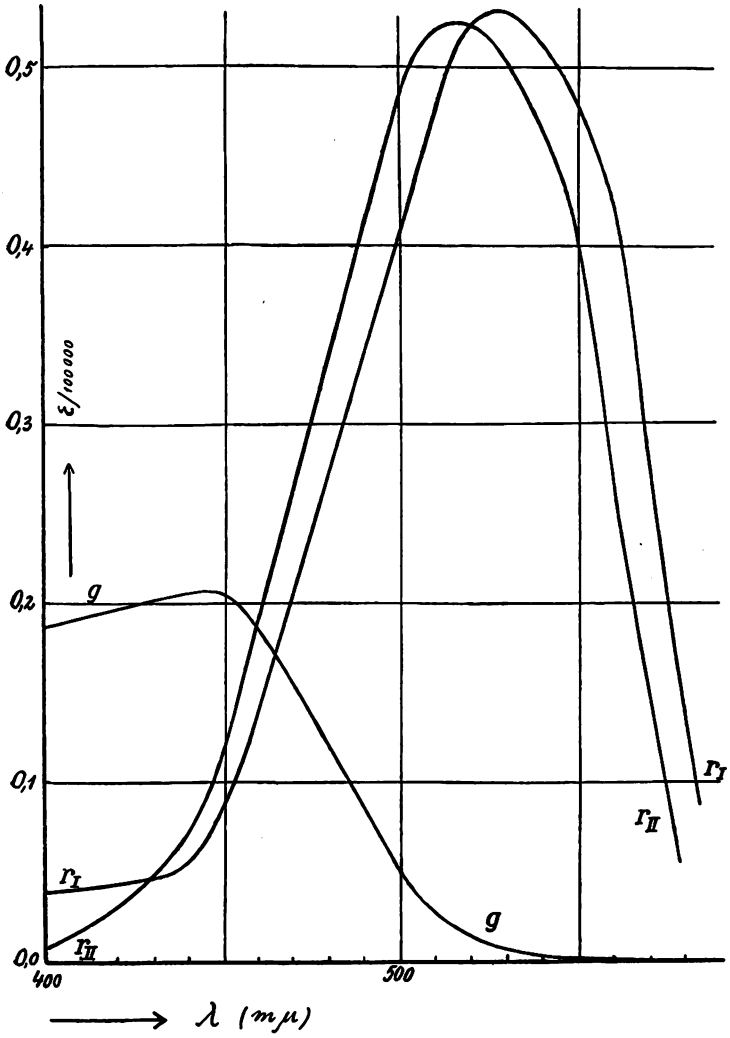


Fig. 12

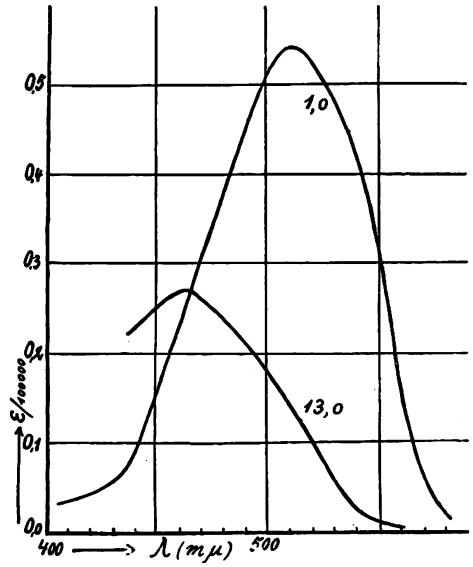
Digitized by Google



Die drei reinen Formen des (o-)Methylrot

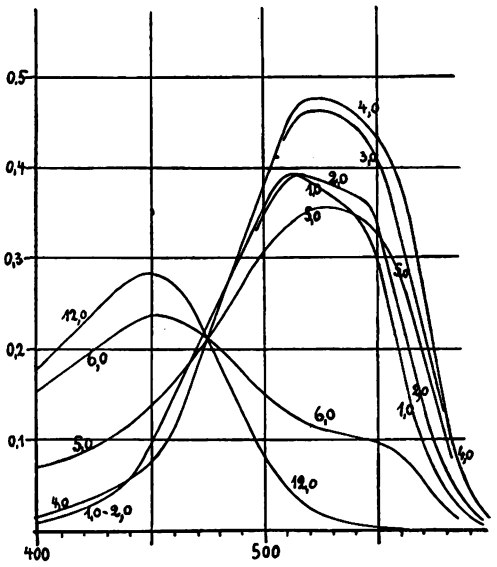
Fig. 13

Digitized by Google



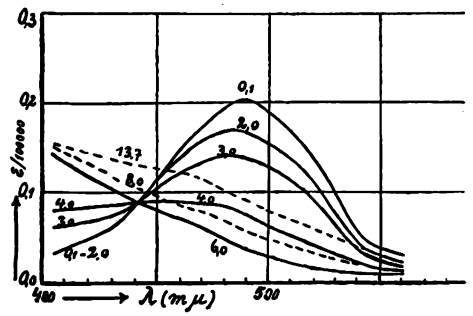
p-Methylrot

Fig. 14



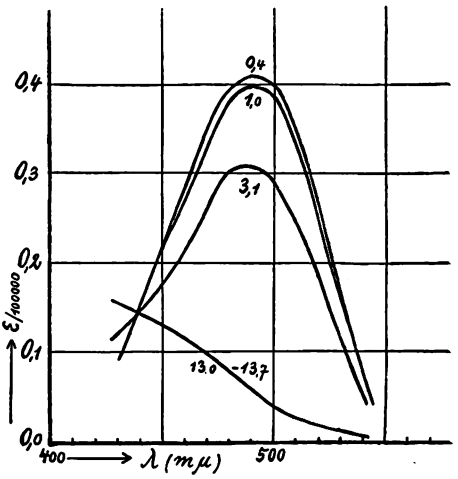
Äthylrot

Fig. 15



m-Toluidinorange

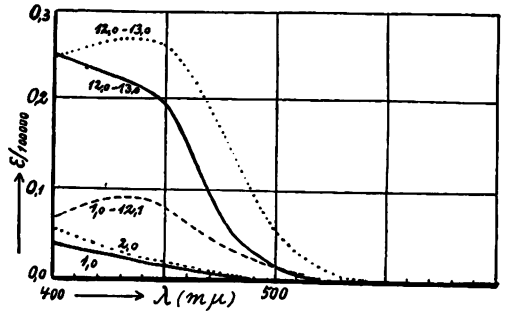
Fig. 16



p-Xylidinorange

Fig. 17

Digitized by Google



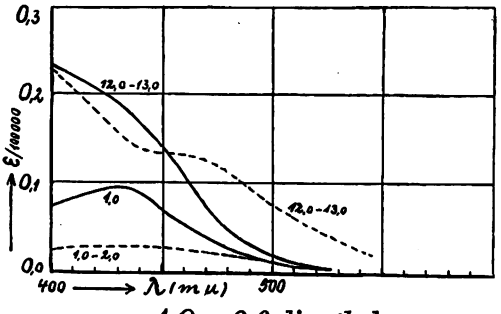
---- *Azobenzol-p-sulfosäure**)

—— *p-Oxy-azobenzol*

..... *p-Oxy-azobenzol-p'-sulfosäure*

Fig. 18

*) *Ordinaten zehnfach.*



- - - - *4-Oxy-2,6-dimethyl-azobenzol-4'-sulfosäure*

—— *m-Amido-azobenzol**)

Fig. 19

*) *Ordinaten zehnfach.*

Digitized by Google

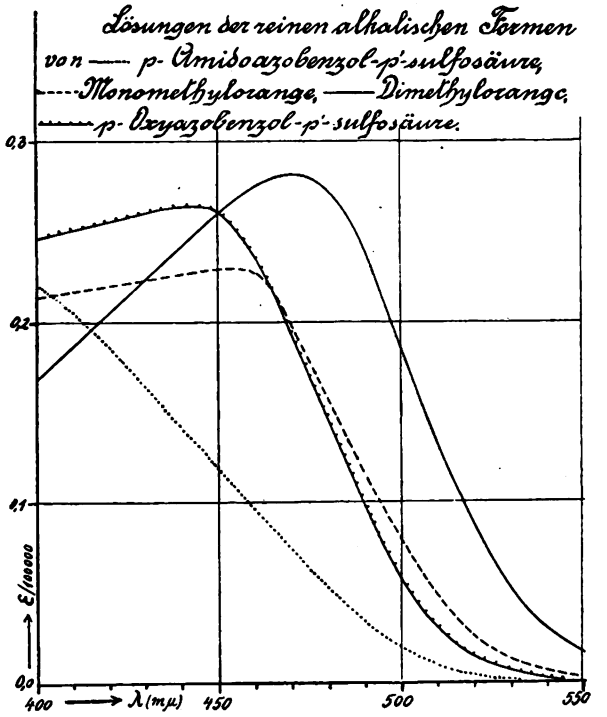


Fig. 20

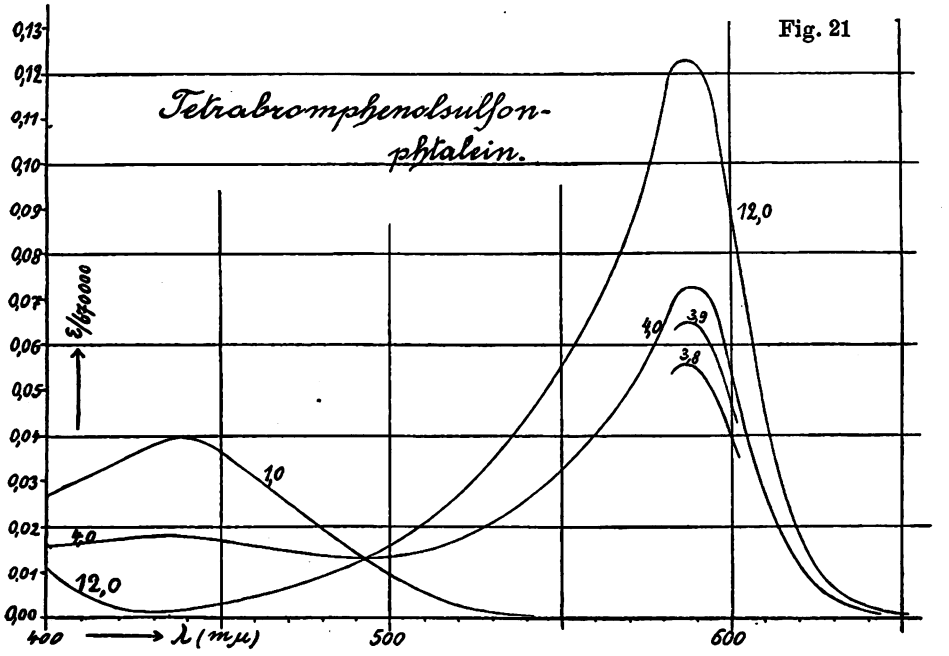


Fig. 21

Digitized by Google

Vorbedingung aller auf die Ergebnisse von Absorptionsmessungen gegründeten Rechnungen ist die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Setzt man sie voraus, so ergibt sich für den Extinktionskoeffizienten ε_x einer Lösung, die eine Mischfarbe aus den beiden reinen Grenzfarben eines zweifarbigen Indikators zeigt, die Isochromatengleichung

$$\varepsilon_x = \alpha \cdot \varepsilon_r + (1 - \alpha)\, \varepsilon_g,$$

wenn ε_r den Extinktionskoeffizienten der reinen („sauren") roten (oder orangefarbigen) Form, ε_g den der reinen („alkalischen") gelben Form des Indikators und α den Umschlagsgrad (Mol-Bruchteil der roten Form) bedeutet. Somit gilt ferner

$$\alpha = \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_g}{\varepsilon_r - \varepsilon_g} = \frac{\delta\varepsilon}{\Delta\varepsilon} \quad .$$

Aus der umgeformten Beziehung

$$\varepsilon_x = \alpha \cdot \Delta\varepsilon + \varepsilon_g$$

erkennt man leicht, daß $\varepsilon_x = F(p_H)$ zu einer Kurve führt, die aus der für $\alpha = f(p_H)$ geltenden einfach durch Parallelverschiebung (um ε_g) gegen die p_H-Achse und Veränderung des Ordinatenmaßstabs (Faktor $\Delta\varepsilon$) entsteht. Für den isosbestischen Punkt resultiert $\Delta\varepsilon = 0$ und somit $\varepsilon_x = \varepsilon_g$ = const.

Außerhalb des isosbestischen Punktes muß die Gleichung

$$\alpha = \frac{\delta\varepsilon}{\Delta\varepsilon} = f(p_H)$$

über das ganze Spektrum hin theoretisch zu identischen Werten (innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode) führen. Es ist ein Vorzug der spektralphotometrischen Methode, daß die Auswertung der Absorptionsmessungen zu einer ganzen Reihe von α-Werten für jede Isobathme führt, aus denen man dann durch Mittelbildung einen von den Fehlern der einzelnen Messungen weniger abhängigen Durchschnittswert von α berechnen kann. Die Genauigkeit der α-Bestimmung innerhalb der einzelnen Isochromate hängt natürlich von der Genauigkeit der ε-Messung ab und ist nach dem, was oben über die Fehlergrenzen der Meßmethode ausgeführt worden ist, in den verschiedenen Spektralgebieten verschieden zu bewerten. Im günstigsten Falle (bei genau richtig gemessenem $\Delta\varepsilon$ und bei einem auf 1 % richtigen $\delta\varepsilon$-Werte) beträgt die Meßgenauigkeit von α ebenfalls $\pm$ 1 %. Unter ungünstigeren Verhältnissen wird man mit 5 % und selbst 10 % Ungenauigkeit rechnen müssen. Bei der Mittelbildung für α wird man

Digitized by Google

offensichtlich herausfallende Einzelwerte weglassen oder zum mindesten mit niedrigerem „Gewicht" versehen dürfen, namentlich dann, wenn sie auf Messungen in ungünstigeren Spektralgebieten beruhen[1]).

Die Breite des Umschlagsintervalls ergibt sich bei einer maximalen Meßgenauigkeit für s von $\pm$ 1 % mithin zu rund 4 ganzen Säurestufen[2]) (maximal). Es ist dabei vorausgesetzt, daß es sich um eine azidimetrisch einwertige Indikatorsubstanz handelt, was bei den von uns hier untersuchten Farbstoffen tatsächlich zutrifft (mit einer Einschränkung bei den Indikatoren vom Typus des Methylrot, worauf wir noch eingehend zurückkommen).

Um aus den für die einzelnen Isobathmen berechneten Umschlagsgraden (α) die Halbwertstufe ($p_{H(1/2)}$) des Indikators zu ermitteln, bedient man sich am einfachsten der Tabelle[3]) für die Funktion

$$\alpha = f(\Delta p_H) = f(p_{Hx} - p_{H(1/2)}).$$

Besitzt der Indikator eine der Theorie entsprechend gestaltete Charakteristik, so muß $p_{H(1/2)}$ sich aus den für die verschiedenen Isobathmen geltenden α-Werten identisch ergeben. Das ist in der Tat zum mindesten in nicht zu großer Entfernung von der Halbwertstufe der Fall; man erhält hier eine Reihe von Einzelwerten für $p_{H(1/2)}$, die gut zueinander passen und somit einen Mittelwert von erheblicher Zuverlässigkeit liefern. In manchen Fällen freilich zeigen sich nach den Grenzen des Umschlagsintervalls hin etwas größere Abweichungen, deren Deutung bei der Besprechung der Einzelfälle noch zu behandeln sein wird. Das größere Vertrauen wird man zu Werten haben dürfen, die aus der näheren Umgebung der Umschlagsmitte stammen; denn hier gewinnen, wie leicht einzusehen ist[4]), die unvermeidlichen Versuchsfehler keinen so großen Einfluß auf das Ergebnis, wie nahe den Grenzen des Umschlagsintervalls.

Eine besonders wichtige Rolle spielt bei der Festlegung des Umschlagsintervalls und der in seiner Mitte liegenden Halbwertstufe die richtige Ermittlung derjenigen Absorptionskurven für die beiden verschiedenfarbigen Formen der Indikatorsubstanz, die sich im Umschlagsintervall gemischt vorfinden, also der Grenzkurve der „sauren" und derjenigen der „alkalischen" Form. Es sei dabei zunächst noch dahingestellt, ob überhaupt

[1]) Daß die Spektralphotometrie dem sonst üblichen kolorimetrischen Verfahren der Messung von Halbwertstufen beträchtlich überlegen ist, bedar nun wohl keinerf besonderen Begründung mehr.

[2]) Siehe 6. Mitteilung, l. c. p. 169.

[3]) Siehe 7. Mitteilung, l. c. p. 6.

[4]) Es gilt hier genau die gleiche Überlegung wie für die Ermittlung des Minimums der Meßfehler bei der Verwendung der Wheatstoneschen Brücke.

Digitized by Google

tatsächlich in einem Falle die „alkalische" Form ganz rein, d. h. völlig frei von „saurer" und im anderen die „saure" völlig frei von „alkalischer" vorkommt. Hier gilt es eben diejenigen Absorptionskurven festzulegen, aus denen sich die Isobathmen des Umschlagsintervalls nach der Mischungsrechnung ermitteln lassen.

Man könnte der Meinung sein, daß man einfach einerseits eine möglichst stark saure, anderseits eine möglichst stark alkalische Lösung mit dem zu untersuchenden Farbstoffe zu versetzen habe, um letzteren in den gewünschten Grenzzuständen zu erhalten. Ein solches Verfahren führt aber in vielen Fällen nicht zum Ziele. Es zeigt sich vielmehr, daß bei besonders hohen Säurestufen viele Indikatoren eine nochmalige Veränderung ihres Farbzustandes erfahren, die mit dem eigentlichen Umschlage nichts mehr zu tun hat, andere wieder entsprechende Veränderungen in besonders tief liegenden Stufen durchmachen, andere endlich beide Arten von Farbverschiebungen nebeneinander aufweisen. Daß es sich hier um Vorgänge handelt, die außerhalb der eigentlichen Umschlagsprozesse liegen, erhellt einerseits aus der Lage der entsprechenden Säurestufen weitab von den theoretisch möglichen Grenzen des Umschlagsintervalls, anderseits aus dem Mangel eines zahlenmäßigen Zusammenhanges zwischen den Isobathmen in jenen abseits liegenden Stufen und denen im Umschlagsintervall; letztere lassen sich eben nicht berechnen, wenn man jene als Grenzkurven ansieht. In vielen Fällen läßt sich die in Rede stehende Anomalie in der graphischen Darstellung auf den ersten Blick daran erkennen, daß die anomal liegenden Isobathmen nicht durch den isosbestischen Punkt gehen. In anderen Fällen ist man dagegen auf eine rechnerische Prüfung, ob zahlenmäßige Beziehungen zu den Isobathmen des Umschlagsintervalls bestehen, angewiesen.

Wir werden bei der Besprechung der einzelnen untersuchten Fälle darauf noch näher einzugehen haben.

Wir gehen nunmehr zur Erörterung der Versuchsergebnisse im einzelnen über, und zwar behandeln wir zunächst nur die eigentlichen Azo-Indikatoren, d. h. die in der Gruppe A vereinigten Farbstoffe.

β) Besonderer Teil

p-Amido-azobenzol (Anilingelb): Tabelle 4 und Fig. 1

Wie die Figur zeigt, gehen alle Isobathmen zwischen den Stufen 1,04 und 12,06 durch einen isosbestischen Punkt, dessen Koordinaten $\lambda_i = 460\ m\mu$ und $\varepsilon_i = 0{,}054 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$[1]) sind, während in stärker sauren Lösungen, wie die Isobathme für die Stufe 0,11 erkennen läßt, die Absorptionskurven

[1]) Man kann auch schreiben $\varepsilon_i = 0{,}054 \cdot 10^8\ cm^2/Mol = 0{,}054$ ha/Mol (Hektar/Mol).

Digitized by Google

aus dem genannten Punkte nach links herausrücken und sich somit als nicht mehr zum Umschlage gehörig erweisen. Rechnet man mit den Isobathmen für die Stufen 1,04 und 12,06 als Grenzkurven, so ergeben sich die im unteren Teile der Tabelle 4 unter a aufgeführten α-Werte. Ihre Übereinstimmung durch das ganze untersuchte Spektralgebiet ist befriedigend, und auch die aus α berechnete Halbwertstufe fällt bei den Isobathmen für $p_H = 2{,}02$ und $p_H = 3{,}00$ in ausreichendem Maße zusammen, wie die nachfolgende Zusammenstellung lehrt.

p_H	α			$p_{H(1/2)}$		
	Maximum	Minimum	Mittel	α_{max}	α_{min}	α_{mittel}
2,02	0,905	0,846	0,871	3,00	2,76	2,85
3,00	0,532	0,455	0,481	3,06	2,92	2,97

Wollte man dagegen die Isobathme für die Stufe 0,11 als „saure" Grenzkurve ansehen, so erhielte man die in der Tabelle unter b angegebenen α-Werte, deren Übereinstimmung wesentlich schlechter ist. Aus ihnen berechnet sich $p_{H(1/2)}$ im Mittel einerseits ($p_H = 2{,}02$) zu 2,50 (Grenzwerte 2,29 und 3,23), anderseits ($p_H = 3{,}00$) zu 2,83 (Grenzwerte 2,73 und 3,01). Man erkennt schon aus diesen Zahlen, daß die Isobathme von 0,11 unmöglich Grenzkurve sein kann. Noch schlagender aber ergibt sich dieser Schluß aus der Halbwertstufe, die sich dann aus der Isobathme von 1,04 berechnet. α schwankt hier zwischen minimal 0,757 und maximal 1,052 (letzterer Wert, wie jede Zahl > 1, ist natürlich sinnlos). Beschränkt man sich auf das mittlere Spektralgebiet, in dem die α-Werte unter sich ganz befriedigend stimmen, so findet man $\alpha_{max} = 0{,}792$, $\alpha_{min} = 0{,}757$, $\alpha_{Mittel} = 0{,}771$ und daraus $p_{H(1/2)}$ im Mittel zu 1,57 (Grenzwerte 1,53 und 1,62), also einen Wert, der zu den aus den Isobathmen für 2,02 und 3,00 berechneten überhaupt nicht mehr paßt. Mithin kommt die Absorptionskurve der Stufe 0,11 als Grenzkurve nicht in Frage.

Wir wollen dem in der obigen kleinen Tabelle aufgeführten Werte $p_{H(1/2)} = 2{,}97$ erhöhtes (doppeltes) Gewicht beilegen, weil α hier nahe an 0,5 liegt, und gelangen so zu einem Mittelwerte von $p_{H(1/2)} = 2{,}93$.

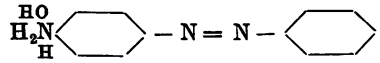
Die untere[1]) Grenzkurve besitzt im sichtbaren Gebiete kein Maximum; nach ihrem Verlauf an der kurzwelligen Grenze des sichtbaren Spektrums dürfte das Maximum im Ultraviolett liegen. Die obere Grenzkurve zeigt

[1]) Wir wollen die bisher „alkalisch" genannte, in tieferen Säurestufen beobachtete Grenzkurve (ebenso die entsprechende Grenzfarbe und Grenzform des Farbstoffs) die untere nennen, die „saure" dementsprechend die obere.

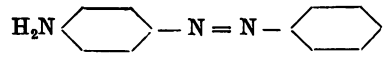
Digitized by Google

ein ausgesprochenes, wenn auch ziemlich flaches Maximum[1]) mit den Koordinaten $\lambda = 490$ mμ und $\varepsilon = 0{,}086 \cdot 10^5$ cm^2/m Mol. Die Lage des isosbestischen Punktes ist bereits oben angegeben worden.

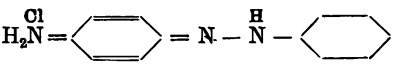
Läßt man die Annahme gelten, daß die freie, ungespaltene Base



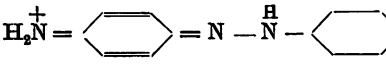
ebenso wie ihr Anhydrid, das p-Amido-azobenzol selbst



praktisch ausschließlich in gelber, azoider Form existiert, während sich das Salz, z. B. das Chlorid



ebenso wie das Kation



praktisch nur von der roten, chinoiden Form des Farbstoffs ableitet, so liefert die Halbwertstufe zugleich die (scheinbare) Dissoziationskonstante der Base gemäß den Beziehungen

$$RNH_2 + H_2O \rightleftarrows RNH_3OH \rightleftarrows RNH_3^+ + OH^-,$$

nämlich

$$K_B = \frac{[RNH_3^+] \cdot [OH^-]}{[RNH_3OH] + [RNH_2]} = \frac{[\text{Rot}] \cdot [OH^-]}{[\text{Gelb}]} =$$

$$= \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{K_w}{10^{-p_{H\,(^1/_2)}}} = \frac{10^{-14{,}10}}{10^{-2{,}93}} = 10^{-11{,}17}.$$

Trifft die vorstehend gemachte vereinfachende Annahme nicht zu, dann ist die Konstante K_B eine komplexe Größe von der Form

$$K_B = \frac{\left([\overset{\text{gelb}}{RNH_3^+}] + [\overset{\text{rot}}{RNH_3^+}]\right) \cdot [OH^-]}{[\overset{\text{gelb}}{RNH_3OH} + \overset{\text{gelb}}{RNH_2}] + [\overset{\text{rot}}{RNH_3OH} + \overset{\text{rot}}{RNH_2}]},$$

die sich unter Berücksichtigung der Umlagerungsgleichungen

$$\left.\begin{array}{c} \overset{\text{gelb}}{RNH_2} \rightleftarrows \overset{\text{rot}}{RNH_2} \\ [\overset{\text{rot}}{RNH_2}] = k_1 \cdot [\overset{\text{gelb}}{RNH_2}] \end{array}\right\} \quad \text{(I)}$$

$$\left.\begin{array}{c} \overset{\text{gelb}}{RNH_2} + H_2O \rightleftarrows \overset{\text{gelb}}{RNH_3OH} \\ [\overset{\text{gelb}}{RNH_3OH}] = k_2 \cdot [\overset{\text{gelb}}{RNH_2}] \end{array}\right\} \quad \text{(II)}$$

[1]) Das in der Literatur (G. Schultz, Farbstofftabellen, 5. Aufl., p. 17) aufgeführte 2. Maximum bei 519 mμ existiert also nicht.

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{l} \overset{\text{gelb}}{RNH_3OH} \rightleftarrows \overset{\text{rot}}{RNH_3OH} \\ \overset{\text{rot}}{[RNH_3OH]} = k_3 \cdot \overset{\text{gelb}}{[RNH_3OH]} \end{array}\right\} \quad \text{(III)}$$

$$\left.\begin{array}{l} \overset{\text{rot}}{RNH_2} + H_2O \rightleftarrows \overset{\text{rot}}{RNH_3OH} \\ \overset{\text{rot}}{[RNH_3OH]} = k_4 \cdot \overset{\text{rot}}{[RNH_2]} \end{array}\right\} \quad \text{(IV)}$$

$$\left.\begin{array}{l} \overset{\text{gelb}}{RNH_3}^+ \rightleftarrows \overset{\text{rot}}{RNH_3}^+ \\ \overset{\text{rot}}{[RNH_3^+]} = k_5 \cdot \overset{\text{gelb}}{[RNH_3^+]} \end{array}\right\} \quad \text{(V)}$$

auf die Form bringen läßt[1])

$$K_B = \frac{\overset{\text{gelb}}{[RNH_3^+]} \cdot (1 + k_5) \cdot [OH^-]}{\overset{\text{gelb}}{[RNH_3OH]} \cdot \left(1 + \frac{1}{k_2} + k_3 + \frac{k_3}{k_4}\right)} = K_{B_w} \cdot \frac{1 + k_5}{1 + \frac{1}{k_2} + k_3 + \frac{k_3}{k_4}}.$$

Anderseits läßt sich die Beziehung

$$\frac{[\text{Rot}]}{[\text{Gelb}]} = \frac{[RNH_3^+]}{[RNH_3OH + RNH_2]}$$

aufrechterhalten unter der Festsetzung, daß [Rot] den natürlichen, nach der chinoiden Seite zu verschobenen Gleichgewichtszustand

$$\overset{\text{gelb}}{RNH_3}^+ \rightleftarrows \overset{\text{rot}}{RNH_3}^+$$

des vollständig in Kation übergeführten Indikators bedeuten soll und dementsprechend [Gelb] das Gleichgewicht

$$(\overset{\text{gelb}}{RNH_3OH} + \overset{\text{gelb}}{RNH_2}) \rightleftarrows (\overset{\text{rot}}{RNH_3OH} + \overset{\text{rot}}{RNH_2})$$

des vollkommen ungespaltenen Indikators. Somit bleibt die Beziehung

$$K_B = \frac{K_w}{10^{-p_H(1/2)}}$$

auch dann bestehen, wenn die Grenzfarben nicht diejenigen der beiden reinen Grenzformen sind.

Über die Lage der Grenzformen-Gleichgewichte läßt sich nun im Falle des Anilingelbs an der Hand der Figur 1 sogleich eine bestimmte Aussage machen. Wäre im Grenzgleichgewicht der ungespaltenen Base (dem unteren) eine irgendwie in Betracht kommende Menge der chinoiden Form vorhanden, so könnte die Isobathme für Stufe 12 unmöglich dicht oberhalb von $\lambda = 510\ m\mu$ praktisch mit der λ-Achse zusammenfallen. Man darf also mit Fug und Recht behaupten, daß die ungespaltene Indikatorbase praktisch ausschließlich in der azoiden Form vorkommt.

Nicht ganz so günstig liegen die Verhältnisse für die Beurteilung des oberen Grenzformen-Gleichgewichtes. Zwar läuft die Isobathme für Stufe 1

[1]) K_{B_w} ist dann die „wahre" Basenkonstante der azoiden Indikatorbase.

Digitized by Google

an der kurzwelligen Grenze des Diagramms nur wenig oberhalb der λ-Achse, während die Isobathme für Stufe 1:2 an dieser Stelle einen etwa 13mal so hohen ε-Wert erreicht. Man kann hiernach als obere Grenze eines etwaigen Gelbgehaltes im oberen Grenzformen-Gleichgewichte den Betrag von $^1/_{13}$ = etwa 8% ansehen, wenn man den ungünstigsten Fall annimmt, daß die Absorptionskurve der reinen chinoiden Form bei etwa 400 mμ praktisch mit der λ-Achse zusammenfallen würde. In Wirklichkeit kann der Gelbgehalt, was sich aber hier nicht sicher feststellen läßt, wesentlich niedriger sein[1]). Die Entscheidung könnte vielleicht eine Untersuchung im Ultraviolett (die in Aussicht genommen ist) bringen, falls sich nämlich dort an irgendeiner Stelle die bei $\lambda = 510$ mμ obwaltenden Verhältnisse, nur in umgekehrtem Sinne, wiederholen.

p-Amido-azobenzol-p'-sulfosäure (Anilinorange): Tab. 5 und Figur 2

Das optische Verhalten der Sulfosäure ist dem der Stammbase sehr ähnlich. Der Kurvenverlauf zeigt eine erhöhte Farbtüchtigkeit (stärkere Extinktionen) sowohl bei der oberen als auch bei der unteren Grenzform an. Als Grenzkurven haben die Isobathmen für Stufe 1,0 und Stufe 13,0 zu gelten. Der isosbestische Punkt hat die Koordinaten $\lambda_i = 458$ mμ und $\varepsilon_i = 0{,}10 \cdot 10^5$ cm^2/m Mol. Das Maximum der oberen Grenzkurve liegt bei $\lambda = 485$ mμ und $\varepsilon = 0{,}146 \cdot 10^5$ cm^2/m Mol.

Die Halbwertstufe berechnet sich aus den Isobathmen für $p_H = 2{,}02$ und $p_H = 3{,}00$ zu $p_{H(^1/_2)} = 3{,}01$ bzw. 2,80. Der eingeklammerte α-Wert für $\lambda = 405$ mμ ist als vermutlich ungenau bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt worden. Dasselbe gilt für alle in der Folge vorkommenden α-Werte in Klammern.

Wegen der geringeren Entfernung von der Umschlagsmitte erhält der aus der Isobathme für $p_H = 3{,}00$ abgeleitete $p_{H(^1/_2)}$-Wert doppeltes Gewicht, so daß als Mittel $p_{H(^1/_2)} = 2{,}87$ zu setzen ist.

Im Gegensatze zur einfachen Base Anilingelb ist deren Sulfosäure ein Ampholyt. Aber nichts verrät hier eine Besonderheit im optischen Verhalten, die auf die amphotere Natur dieses Stoffes zurückgeführt werden könnte. Wir gehen daher kaum fehl in der Annahme, daß die Indikatoreigenschaften dieser Substanz auf der basogenen Natur der Amidogruppe beruhen und durch die Sulfosäuregruppe nicht wesentlich beeinflußt werden, abgesehen von der höheren Farbtüchtigkeit.

Hinsichtlich der mutmaßlichen Grenzformen-Gleichgewichte gilt das bei der Stammbase Gesagte. Nur hat hier als ungespaltener Anteil im

[1]) Weiter unten wird ausgeführt werden, daß gewisse später zu erörternde Umstände einen beträchtlich höheren Gelbgehalt als 8% zulassen könnten.

Digitized by Google

Umschlagsgebiete die Verbindung $H_2NRSO_3^-$ bzw. $HOH_3NRSO_3^-$, als Ion dagegen das Zwitterion $^+H_3NRSO_3^-$ zu gelten[1]).

Das Ampholyt-Anion besitzt also zweifellos rein azoide Konstitution und rein gelbe Farbe, während rein chinoide Konstitution und rein rote (orange) Farbe beim Zwitterion nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vermutet werden kann.

Man könnte nun leicht auf den Gedanken kommen, daß das Auftreten einer anomalen Isobathme (für Stufe 0,1) jenseits der oberen Grenzkurve auf der Bildung des Ampholytkations nach der Gleichung

$$^+H_3NRSO_3^- + H^+ \longrightarrow {}^+H_3NRSO_3H$$

beruhe. Eine solche Erklärung wäre aber unhaltbar. Denn einerseits ist bei den starken Sulfosäuren in dieser Gegend noch kein optisch merklicher Dissoziationsrückgang zu erwarten, im Sinne der neueren Theorie der Elektrolyte überhaupt keine Änderung des Spaltungsgrades, und anderseits könnte ein solcher Vorgang, wie an einem anderen Beispiele weiter unten gezeigt werden wird, keinen wahrnehmbaren optischen Effekt verursachen. Weiterhin wäre dieser Erklärungsversuch aber unbefriedigend, weil er sich auf die an der Stammbase unseres Ampholyten beobachteten gleichartigen Erscheinungen nicht anwenden läßt. Dagegen zeigen in der Tat Farbstoffe, bei denen die Bildung des Kations vermutlich von tiefergehenden chemischen Veränderungen begleitet ist, deutlich optische Verschiedenheiten gegenüber dem Zwitterion-Zustande und außerdem sonstige Eigentümlichkeiten, die auf die Bildung eines Kations schließen lassen. Davon wird noch eingehend die Rede sein.

Als wahrscheinlichste Erklärung für das Auftreten anomaler Isobathmen hat wohl die Annahme eines optisch wirksamen Einflusses der Ionenkonzentration auf die Lösungsmitteleigenschaften zu gelten oder aber einer Einwirkung höherer Ionenkonzentrationen auf den optischen Zustand der Indikatorsubstanz, d. h. die Annahme einer besonderen Form von „Salzeinfluß", eine Vorstellung, zu deren Prüfung die bisher noch nicht vorgenommene optische Analyse des „Salzfehlers" der Indikatoren dienen soll.

p-Dimethylamido-azobenzol (Methylgelb): Tabelle 6 und Figur 3

Ein Blick auf die Figur 3 läßt als optischen Effekt der Dimethylierung des Anilingelbs in der Amidogruppe das Hereinrücken des bei letzterem im Ultraviolett vermuteten Absorptionsmaximums der unteren (gelben) Grenzform ins sichtbare Gebiet erkennen, gleichzeitig eine geringe batho-

[1]) Siehe die Ausführungen von N. Bjerrum (ZS. f. phys. Ch., Bd. 104, p. 147 [1923]) über Zwitterionen.

Digitized by Google

chrome Verschiebung und eine beträchtliche Hebung des isosbestischen Punktes. Die obere (rote) Grenzform ist bedeutend farbtüchtiger geworden und zeigt ein reineres Rot. Das „gelbe" Maximum liegt bei $\lambda = 450\,m\mu$ und $\varepsilon = 0{,}21 \cdot 10^5\,cm^2/m\,Mol$, das „rote" Maximum bei $\lambda = 508\,m\mu$ und $\varepsilon = 0{,}356 \cdot 10^5\,cm^2/m\,Mol$; die Koordinaten des isosbestischen Punktes sind $\lambda_i = 420\,m\mu$ und $\varepsilon_i = 0{,}185 \cdot 10^5\,cm^2/m\,Mol$. Bemerkenswert ist die — bereits beim Anilingelb und Anilinorange schwach angedeutete — unsymmetrische Gestalt der oberen Grenzkurve (Buckel auf dem langwelligen Aste), die sich bei den Isobathmen des Umschlagsintervalls wiederholt. Auch Methylgelb zeigt anomale Isobathmen jenseits der oberen Grenzkurve (in der Figur 3 vertreten durch die mit k bezeichnete Kurve, die in einer 6n-Salzsäure beobachtet wurde).

Die Messungen am Methylgelb wurden durch die Schwerlöslichkeit dieses Indikators in wässerigen Lösungen erschwert. Der naheliegende Versuch, diesem Übelstande durch Zusatz von Alkohol, in dem der Farbstoff leicht löslich ist, abzuhelfen, verfehlt sein Ziel, weil die Zufügung nichtwässeriger Lösungsmittel — ganz abgesehen von den bewirkten Veränderungen der Säurestufe — Farbverschiebungen besonderer Art bedingt, über die an anderer Stelle berichtet werden wird.

Nur in den höheren Stufen, von 2,02 an, konnten 10^{-5} molare Lösungen des Methylgelb verwendet werden; in den Stufen 3,3 und 3,5 mußte die Konzentration auf $0{,}25 \cdot 10^{-5}$ m erniedrigt werden und in den tiefsten Stufen gar auf $0{,}1 \cdot 10^{-5}$ bis $0{,}05 \cdot 10^{-5}$ m, wenn die allmähliche Ausscheidung von fester Substanz und somit eine Fälschung der Versuchsergebnisse mit Sicherheit ausgeschlossen werden sollte. Dieser Umstand bedingt es, daß die Meßgenauigkeit auf der unteren Grenzkurve z. T. nur auf $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ der sonst von uns erreichten zu veranschlagen ist.

Grenzkurven sind die Isobathmen für die Stufen 1,04 und 13,03. Über die Halbwertstufe gibt die folgende Zusammenstellung Auskunft:

p_H	α (Mittel)[1])	$p_{H(^1/_2)}$
3,30	0,512	3,32
3,50	0,381	3,29

Als Mittelwert erhalten wir bei (etwas höherer Bewertung der voranstehenden Zahl)

$$p_{H(^1/_2)} = 3{,}31,$$

[1]) In der Tabelle 6 wie in den übrigen Tabellen sind die α-Werte auf ganze Prozente abgerundet; zur Berechnung von $p_{H(^1/_2)}$ benutzen wir jedoch die genaueren Werte.

Digitized by Google

was etwa einer Verdreifachung der Stärke der basischen Funktion gegenüber dem Anilingelb entspricht.

Hinsichtlich der vermutlichen Lage der Grenzformengleichgewichte gilt dasselbe wie bei den beiden vorstehend behandelten Farbstoffen.

p-Methylamido-azobenzol-p'sulfosäure (Monomethylorange): Tabelle 7 und Figur 4

Die Einführung einer Methylgruppe in die Amidogruppe des Anilinorange bewirkt sehr starke optische Veränderungen. Während sich die untere Grenzkurve bei letzterem am kurzwelligen Ende des Diagramms (Figur 2) weit über das Maximum der oberen Grenzkurve und selbst noch über dasjenige der dort gezeichneten anomalen Isobathme erhob, wird beim Monomethylorange das Kurvenbild vollkommen von dem starken Absorptionsbande der roten Form beherrscht. Maximum der unteren Grenzkurve und isosbestischer Punkt fallen zusammen und liegen bei $\lambda_i = 454$ mμ und $\varepsilon_i = 0{,}23 \cdot 10^5$ cm^2/m Mol. Die Bildung anomaler Isobathmen jenseits der oberen Grenzkurve erfolgt nur in ganz geringem Umfange und ist hier graphisch nicht mehr durch mangelnde Beziehungen zum isosbestischen Punkte nachweisbar. Als obere Grenzkurve ist die Isobathme der Stufe 1,04 angenommen worden; ihr Maximum liegt bei $\lambda = 500$ mμ und $\varepsilon = 0{,}495 \cdot 10^5$ cm^2/m Mol. Hinsichtlich des vermutlichen Gleichgewichtes zwischen den reinen Grenzformen in den Grenzzuständen gilt auch hier, wie bei allen übrigen noch untersuchten Azo-Indikatoren, im wesentlichen das, was beim Anilingelb gesagt wurde. Mangels anderweitiger Beobachtungen wird daher hinfort von diesen Verhältnissen keine Rede mehr sein.

Die Berechnung der Halbwertstufe liefert folgendes Ergebnis:

p_H	α (Mittel)	$p_{H(1/2)}$
2,02	0,9315	3,15
3,20	0,487	3,18

Bei der geringeren Abweichung der Einzelwerte und mit Rücksicht auf ihre Lage zur Umschlagsmitte nehmen wir den Wert $p_{H(1/2)} = 3{,}18$ als den richtigen an.

p-Dimethylamido-azobenzol-p'-sulfosäure, (p-)Helianthin (Methylorange): Tabelle 8 und Figur 5

Dieser bekannteste und meistbenutzte Azo-Indikator ist am eingehendsten untersucht worden, indem eine größere Anzahl von Isobathmen des Umschlagsintervalls aufgenommen wurde.

Digitized by Google

Maximum der unteren Grenzkurve und isosbestischer Punkt fallen wieder, wie beim Monomethylderivat, zusammen; die Koordinaten sind $\lambda_i = 472$ mμ; $\varepsilon_i = 0{,}29 \cdot 10^5$ cm^2/m Mol. Die Farbtüchtigkeit der gelben Form ist also durch die zweite am Stickstoffatom sitzende Methylgruppe nicht unwesentlich erhöht worden unter gleichzeitiger bathochromer Wirkung.

Als obere Grenzkurve hat die Isobathme für 1,04 zu gelten. Ihr Maximum liegt bei $\lambda = 506$ mμ und zeigt ein zugehöriges $\varepsilon = 0{,}510 \cdot 10^5$ cm^2/m Mol. Die geringfügige Abweichung der anomalen Isobathmen von der oberen Grenzkurve beweist, daß das Phänomen der anomalen Isobathmen, wie das oben (S. 55) bereits aus anderen Gründen hergeleitet wurde, mit der Ampholytnatur eines Farbstoffs nichts zu tun haben kann.

In der Literatur[1]) findet sich die Angabe, daß Methylorange in der roten Form zwei Absorptionsmaxima besitze, bei 501,6 mμ und bei 539,5 mμ. Eine Prüfung in der fraglichen Gegend durch Messung in engeren Intervallen lieferte folgendes Ergebnis (Stufe 1,04):

λ (mμ)	506	513	517	523	527	533	540	546
ε/100000 ..	0,510	0,485	0,480	0,467	0,447	0,430	0,389	0,313

Die Werte dieser unabhängigen Messungsreihe fügen sich zwanglos in die Tabelle 8 ein und bestätigen, daß die obere Grenzkurve die in Figur 5 dargestellte Form besitzt. Ein zweites Maximum ist also nicht vorhanden, und die darauf bezüglichen Angaben sind als irrtümlich aus der Literatur zu streichen.

Die Berechnung der Halbwertstufe ist aus der Tabelle 28 zu ersehen.

Tabelle 28

p_H	α (Mittel)	„Gewicht“	$p_{H(1/2)}$
2,40	0,893	0,4	3,32
2,60	0,841	0,4	3,32
2,80	0,772	0,6	3,33
3,00	0,700	0,8	3,37
3,20	0,628	0,8	3,43
3,40	0,504	1,0	3,41
3,60	0,393	0,8	3,41
3,80	0,300	0,8	3,43
4,00	0,212	0,6	3,43
4,20	0,131	0,4	3,38
4,40	0,120	0,4	3,53

[1]) G. Schultz, Farbstofftabellen (5. Aufl.), p. 52.

Digitized by Google

Die „Gewichte" wurden in der Weise verteilt, daß für die beiderseits um höchstens 10 % von der Umschlagsmitte abweichenden α-Werte volles Gewicht, für jede um weitere 10 % abweichende Gruppe von α-Werten ein um 0,2 geringeres Gewicht angesetzt wurde. Als Mittelwert resultiert so $\mathfrak{p}_{H\,(1/2)} = 3{,}40$. Die Übereinstimmung ist innerhalb der ganzen Versuchsreihe so gut, daß man das Helianthin als einen azidimetrisch einwertigen Indikator von nahezu theoretischem Umschlagscharakter bezeichnen darf.

Großen Einfluß auf die Halbwertstufe übt die Temperatur aus. Durch Versuche bei 18° und bei 30° wurde an einer Lösung der Stufe 4,0 festgestellt, daß nach Berücksichtigung der Stufenänderung[1]) eine Verschiebung von $p_{H\,(1/2)}$ um 0,14 nach oben (von 3,48 auf 3,34) erfolgt, wenn die Temperatur in dem angegebenen Umfange steigt, d. h. $\frac{dp_{H(1/2)}}{dt} = -0{,}012$ Stufen/C° ist (in dem untersuchten Temperaturgebiete).

Zur Beleuchtung der Frage nach der Existenz der Ampholyt-Kationen bzw. ungespaltener Säuresalze beim Helianthin wurden auch Versuche zur Darstellung des festen salzsauren Salzes des Helianthins angestellt, mit dem sich schon A. Hantzsch[2]) beschäftigt hat, ohne es in praktisch reinem Zustande gewinnen zu können. Wir haben es in folgender Weise erhalten.

Salzsäurelösungen bis zu 4facher Normalität, die mit festem Helianthin geschüttelt werden, zeigen als Bodenkörper noch die unveränderte Sulfosäure. Erst bei einer Konzentration von 6 n erkennt man deutlich die Umwandlung des Bodenkörpers in einen auch durch die Kristallform als solchen gekennzeichneten neuen Stoff. Man gewinnt ihn am einfachsten durch Lösen von Helianthin in heißer 6n-Salzsäure bis zur Sättigung und Abkühlen der klaren Lösung in Gestalt von wollig verfilzten, feinen, violetten Nädelchen. Nach dem Absaugen wird das Salz durch Waschen mit möglichst wenig Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, von der anhaftenden Mutterlauge befreit und endlich mit völlig wasserfreiem Äther gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers in einem ganz trockenen Luftstrom hinterbleibt ein bräunlich aussehendes Kristallpulver mit violettem Oberflächenschimmer. In ihm wurde der Helianthingehalt auf optischem Wege, der Chlorgehalt durch Fällung als Chlorsilber bestimmt. Auf diese Weise wurden auf 0,2015 g Helianthin 0,0231 g Cl gefunden, während das reine salzsaure Salz 0,0234 g Cl verlangt. Das Produkt ist also innerhalb der Meßgenauigkeit der optischen Methode (1—2 %) reines salzsaures Salz des Helianthins.

---

[1]) E. L. Walbum, Biochem. ZS., Bd. 107, p. 219 (1920).
[2]) Ber., Bd. 41, p. 1192 (1908).

Digitized by Google

p-Dimethylamido-azobenzol-o'-sulfosäure, o-Helianthin: Tabelle 9 und Figur 6

Das o-Isomere des Helianthins wurde aus besonderen Gründen untersucht, auf die wir weiter unten ausführlich eingehen werden. Die Figur 6 zeigt beträchtliche Unterschiede des optischen Verhaltens von dem der p-Verbindung.

Zunächst ist die Farbtüchtigkeit beider Formen sehr viel geringer. Der isosbestische Punkt fällt nicht mehr mit dem Maximum der unteren Grenzkurve zusammen, sondern liegt auf deren nach dem Langwelligen abfallenden Aste. Das Auftreten anomaler Isobathmen ist sehr ausgeprägt. Die mit k bezeichnete Kurve der Figur 6 ist die Isobathme in einer 6n-Salzsäure. Wie ein Blick auf die Tabelle 9 lehrt, ist hier die Absorption nahe dem Maximum, bei 516 $m\mu$, um etwa 20% höher als bei der oberen Grenzkurve (Isobathme für Stufe 1,04), während beim p-Helianthin der entsprechende Unterschied sogar für 10n-Salzsäure nur + 5% beträgt.

Die sonst interessierenden Daten sind folgende:

Maximum der unteren Grenzkurve: $\lambda = 435\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}19 \cdot 10^5\ cm^2/mMol$

„ „ oberen „ : $\lambda = 510\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}26 \cdot 10^5\ cm^2/mMol$

isosbestischer Punkt .....: $\lambda_i = 467\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}15 \cdot 10^5\ cm^2/mMol$.

Die Tabelle 29 gibt die gefundenen Einzelwerte für die Halbwertstufe.

Tabelle 29

p_H	α (Mittel)	„Gewicht"	$p_{H(1/2)}$
2,02	0,959	0,2	3,39
3,00	0,725	0,6	3,42
3,50	0,494	1,0	3,49
4,00	0,229	0,6	3,47
5,00	0,035	0,2	3,56

Als Mittelwert ergibt sich $p_{H(1/2)} = 3{,}47$.

p-Äthylamido-azobenzol-p'-sulfosäure (Monoäthylorange): Tabelle 10 und Figur 7

Das optische Verhalten dieses Indikators ähnelt in hohem Grade dem des Monomethylorange (Figur 4). Nur ist die Absorption der gelben Form etwas erhöht, die der roten Form merklich herabgedrückt. Das Maximum der unteren Grenzkurve fällt auch nicht mit dem isosbestischen Punkte zusammen. Die anomale Isobathme für Stufe 0,11 geht deutlich seitlich am isosbestischen Punkte vorbei. Die charakteristischen optischen Konstanten sind:

Digitized by Google

Maximum der unteren Grenzkurve: $\lambda = 442\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}24 \cdot 10^5$ cm²/mMol
„ „ oberen „ : $\lambda = 498\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}41 \cdot 10^5$ cm²/mMol
isosbestischer Punkt ..... : $\lambda_i = 460\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}225 \cdot 10^5$ cm²/mMol.

Halbwertstufe:

p_H	a (Mittel)	„Gewicht“	$p_{H(1/2)}$
2,02	0,931	0,2	3,15
3,20	0,587	1,0	3,35

Mittelwert: $\Gamma_{H(1/2)} = 3{,}32$.

p-Diäthylamido-azobenzol-p′-sulfosäure (Diäthylorange, Äthylorange): Tabelle 11 und Figur 8

Dieser Indikator äußert von den bisher behandelten das merkwürdigste optische Verhalten: seine gelbe Form ist die weitaus farbtüchtigere, und das Bild der Absorptionskurven zeigt daher die Erscheinung der Inversion, d. h. es erhebt sich hier die untere Grenzkurve steil zu ihrem Maximum, während die obere Grenzkurve das Profil einer flachen Kuppe aufweist, auf deren Gipfel der isosbestische Punkt liegt. Das Herausrücken der anomalen Isobathmen aus dem letzteren ist unter diesen Umständen besonders deutlich.

Charakteristische optische Konstanten:

Maximum der unteren Grenzkurve: $\lambda = 470\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}37 \cdot 10^5$ cm²/mMol
Maximum der oberen Grenzkurve: } $\lambda_i = 510\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}20 \cdot 10^5$ cm²/mMol.
isosbestischer Punkt ..... : }

Die Halbwertstufe ergibt sich aus der Isobathme für Stufe 4,00 ($a = 0{,}614$) zu $p_{H(1/2)} = 4{,}20$.

4-Diäthylamido-2-chlor-azobenzol-4′-sulfosäure (m-Chlor[di]äthylorange): Tabelle 14 und Figur 9

Die Einführung von Chlor in Metastellung zur alkylierten Amidogruppe beeinflußt das optische Verhalten der gelben Grenzform nur unbedeutend im Sinne einer Verringerung der Farbtüchtigkeit. Dagegen wird die rote Grenzform dadurch um mehr als die Hälfte farbtüchtiger und übertrifft nun wieder die gelbe Form darin ein wenig; die Maxima beider Grenzkurven werden spektral nicht verschoben; der isosbestische Punkt verschiebt sich jedoch sehr beträchtlich. Das Auftreten anomaler Isobathmen ist deutlich auch an den Beziehungen zum isosbestischen Punkte zu erkennen.

Digitized by Google

Charakteristische optische Konstanten:

Maximum der unteren Grenzkurve: $\lambda = 470\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}325 \cdot 10^5\,cm^2/mMol$
„ „ oberen „ : $\lambda = 510\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}335 \cdot 10^5\,cm^2/mMol$
isosbestischer Punkt .....: $\lambda = 490\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}29 \cdot 10^5\,cm^2/mMol$.

Die Halbwertstufe berechnet sich aus der Isobathme für die Stufe 3,00 bei $\alpha = 0{,}545$ zu $p_{H(1/2)} = 3{,}08$.

Die basische Natur, die beim Äthylorange wesentlich stärker entwickelt ist als beim Monoäthylorange, wird also durch Metachlorierung des Äthylorange noch unter den für das Monoäthylderivat gültigen Betrag, ja sogar noch unter den des Monomethylorange, herabgedrückt.

p-Benzylamido-azobenzol-p′-sulfosäure (Monobenzylorange): Tabelle 12 und Figur 10

Der Eintritt der Benzylgruppe $C_6H_5 \cdot CH_2$ an Stelle eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe bewirkt eine noch wesentlich höhere Verstärkung der Farbtüchtigkeit bei der roten Grenzform als derjenige einer Äthyl- oder Methylgruppe, während sich im optischen Verhalten der gelben Grenzform kaum ein Unterschied gegenüber dem Monoäthylderivat zu erkennen gibt. Die oberste der untersuchten Isobathmen gilt als obere Grenzkurve.

Die charakteristischen optischen Konstanten sind:

Maximum der unteren Grenzkurve: $\lambda = 440\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}255 \cdot 10^5\,cm^2/mMol$
„ „ oberen „ : $\lambda = 506\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}58 \cdot 10^5\,cm^2/mMol$
isosbestischer Punkt .....: $\lambda_i = 455\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}24 \cdot 10^5\,cm^2/mMol$.

Halbwertstufe:

p_H	α (Mittel)	„Gewicht“	$p_{H(1/2)}$
2,02	0,841	0,4	2,74
3,00	0,295	0,6	2,62

Mittelwert ist $p_{H(1/2)} = 2{,}67$.

Die starke Schwächung der Basennatur ist unverkennbar.

p-Phenylamido-azobenzol-p′-sulfosäure (Monophenylorange, Tropäolin 00): Tabelle 13 und Figur 11.

Der Ersatz eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe durch den Phenylrest übt noch viel stärkere Wirkungen auf die optischen Eigenschaften aus als der Eintritt einer Benzylgruppe. Wiederum ist der Effekt am auffälligsten bei der roten Grenzform, deren Absorption außerordentlich verstärkt

Digitized by Google

wird; außerdem ist eine beträchtliche bathochrome Verschiebung zu erkennen, die das Auftreten eines deutlich blaustichigen Farbtons verursacht. Anomale Isobathmen treten nicht mit Deutlichkeit auf.

Charakteristische optische Konstanten:

Maximum der unteren Grenzkurve: $\lambda = 456\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}27 \cdot 10^5\ cm^2/mMol$
„ „ oberen „ [1]): $\lambda = 527\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}68 \cdot 10^5\ cm^2/mMol$
isosbestischer Punkt.....: $\lambda_i = 468\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}25 \cdot 10^5\ cm^2/mMol$.

Halbwertstufe:

p_H	α (Mittel)	„Gewicht“	$p_{H(1/2)}$
1,04	0,752	0,6	1,52
2,02	0,286	0,6	1,62

Als Mittelwert ergibt sich $p_{H(1/2)} = 1{,}57$.

Das Tropäolin 00 ist also eine außerordentlich schwache Base, wie das bei einem zweimal phenylsubstituierten Amin ja auch zu erwarten ist.

p-Dimethylamido-azobenzol-o'-carbonsäure ([o-]Methylrot): Tabelle 15, Figur 12 und 13

Das optische Verhalten dieses Indikators bietet, verglichen mit dem der bisher besprochenen Farbstoffe, ein neuartiges, besonders interessantes Bild. Schon H. Th. Tizard[2]) hat beobachtet, daß Methylrot eine Umschlagskurve (Charakteristik) von ungewöhnlicher Form besitzt, indem der mit steigender Säurestufe schließlich erreichte rote Farbton maximaler Intensität bei weiterer Erhöhung der Stufe wieder abblaßt und schließlich einer deutlich helleren Grenzfärbung zustrebt. Es handelt sich dabei nicht etwa um eine Zeitreaktion nach Art des Abblassens stark alkalischer Lösungen von Phenolphthalein, sondern um eine momentane Gleichgewichtseinstellung, wie bei den gewöhnlichen, echten Indikatorenumschlägen. Methylrot macht also einen doppelten Farbumschlag durch, zuerst den gewöhnlich in der Azidimetrie benutzten von Grünlichgelb nach einem tiefen, etwas blaustichigen Rot (Karmesinrot) und darauf einen zweiten nach einem weniger intensiven und etwas mehr gelblichen oder jedenfalls nicht so blaustichigen Rot. Wir wollen diese beiden Arten roter Farbe als Rot I und Rot II bezeichnen.

[1]) In G. Schultz, Farbstofftabellen, 5. Aufl., p. 52, ist als Wellenlänge des Absorptionsmaximums $\lambda = 537{,}5\ m\mu$ angegeben.

[2]) Journ. Chem. Soc. Bd. 97, p. 2483 (1910).

Digitized by Google

Auch wenn sich das Vorhandensein zweier voneinander unabhängiger Farbänderungen nicht schon durch die Verschiedenheit der Farbtöne äußerlich verriete, könnte man über den Sachverhalt kaum im unklaren sein angesichts der Tatsache, daß die Halbwertstufe des ersten Farbumschlages zwischen den Säurestufen 4,5 und 5,0 liegt, der zweite Umschlag aber erst zwischen 2,0 und 2,5 besonders deutlich in Erscheinung tritt, also in einem Stufengebiete, in dem der erste Umschlag für die optische Wahrnehmung praktisch beendet ist. Es kann sich somit nur um zwei verschiedenartige Umschlagsreaktionen handeln.

Die exakte Analyse der hier obwaltenden Gleichgewichte bereitet einige Schwierigkeiten, weil das Ende des ersten Umschlags und der Anfang des zweiten sich merklich überdecken. Dementsprechend zeigt die graphische Darstellung (Figur 12) ein auf den ersten Blick etwas verwirrendes Bild. Bei genauerer Betrachtung ergibt sich aber, daß das Wesen des zweiten Umschlags hauptsächlich in einer Verschiebung der Isobathmen in der Richtung nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums besteht, wie an ihrem Herausrücken aus dem isosbestischen Punkte des ersten Umschlagsphänomens auf der kurzwelligen Seite des Absorptionsbandes und einer gleichzeitigen und gleichsinnigen Verschiebung auf der langwelligen Seite zu erkennen ist. Diese Veränderung hat zur Folge, daß die ε-Werte im ansteigenden Kurvenaste während des zweiten Umschlags zunehmen, im absteigenden Kurvenaste aber fallen. Gleichzeitig verschiebt sich auch das Absorptionsmaximum in hypsochromem Sinne. Dieses Phänomen steht in unverkennbarem Gegensatze zu der an anderen Indikatoren vielfach beobachteten Erscheinung der anomalen Isobathmen; denn bei letzteren zeigt sich eine allgemeine Erhöhung der ε-Werte, soweit sich die anomalen Isobathmen nicht stückweise mit den normalen Grenzkurven decken; auch bleibt das Absorptionsmaximum dabei praktisch an derselben Stelle des Spektrums liegen.

Zur optischen Analyse der beiden Umschlagsphänomene braucht man nun außer der unteren Grenzkurve des ersten Umschlags (Isobathme für Stufe 13,0) und der oberen Grenzkurve des zweiten Umschlags (Isobathme für Stufe 0,11) noch die Absorptionskurve des als Rot I bezeichneten Grenzzustandes, die gleichzeitig obere Grenzkurve der ersten und unteren Grenzkurve des zweiten Umschlags ist. Man findet sie in folgender Weise.

Wie man der Figur 12 entnehmen kann, müssen sich die Grenzkurven für Rot I und Rot II an zwei Stellen des Spektrums schneiden, d. h. zwei isosbestische Punkte besitzen, die in der Nähe von $\lambda = 436$ mμ und $\lambda = 513$ mμ liegen. Die bei diesen Wellenlängen ausgeführten Messungen benutzen wir daher zur Feststellung des Rotgehaltes (% [Rot I + Rot II]) einer geeigneten Lösung, und zwar einer solchen, die in der Hauptsache nur

Digitized by Google

die Form Rot I neben Gelb enthalten kann. Hierzu eignet sich die nahe der Mitte des ersten Umschlags liegende Lösung mit der Stufe 5,00.

Aus ihren ε-Werten für 436 mμ und für 513 mμ, nämlich 0,136 und 0,237, ferner den zugehörigen ε-Werten der Isobathme für Stufe 13,03, nämlich 0,205 und 0,022, endlich dem Mittelwerte für ε_{436} in den Isobathmen zwischen Stufe 1,04 und 3,00 (nur zwischen 0,055 und 0,061 schwankend) und demjenigen für ε_{513} in den Isobathmen zwischen den Stufen 0,11 und 2,50 (zwischen 0,530 und 0,546 schwankend), also den Werten 0,058 und 0,535, berechnet sich der Rotgehalt

$$\text{für } \lambda = 436 \text{ m}\mu \text{ zu } \frac{0{,}136 - 0{,}205}{0{,}058 - 0{,}205} = \frac{69}{147} = 46{,}9\,\%$$

$$\text{für } \lambda = 513 \text{ m}\mu \text{ zu } \frac{0{,}237 - 0{,}022}{0{,}535 - 0{,}022} = \frac{215}{513} = 42{,}0\,\%.$$

Wir wollen mit einem abgerundeten Mittelwerte von 45 % Rot (I + II) und somit 55 % Gelb rechnen.

Zieht man also von jedem ε-Werte der Isobathme für Stufe 5,00 den Betrag von 55 % des zu derselben Wellenlänge gehörigen ε-Wertes der Grenzkurve für die gelbe Form (Isobathme für Stufe 13,03) ab, so erhält man die ε-Werte für 45 % der reinen Form Rot I und findet endlich deren eigentliche Absorptionskurve, d. h. die gesuchte Grenzkurve, durch Erhöhung jedes ε-Wertes im Verhältnis von 45 : 100. In dieser Weise gelangt man zu den in der Tabelle 15 in der letzten Zeile des ersten Abschnittes angegebenen Zahlen.

Nunmehr besteht keine Schwierigkeit mehr, aus den Extinktionskoeffizienten für die drei reinen Grenzformen (bzw. die drei Grenz-Gleichgewichtszustände), ε_g, $\varepsilon_{r\,I}$ und $\varepsilon_{r\,II}$, die Umschlagsgrade, α_1 und α_2, für die beiden Umschläge Gelb $\rightarrow$ Rot I und Rot I $\rightarrow$ Rot II zu berechnen. Es gilt einfach

$$\alpha_1 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_g}{\varepsilon_{r\,I} - \varepsilon_g} \text{ und } \alpha_2 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{r\,I}}{\varepsilon_{r\,II} - \varepsilon_{r\,I}}.$$

Natürlich muß man sich dabei auf Isobathmen beschränken, in denen einerseits neben Gelb praktisch nur Rot I, anderseits neben Rot II praktisch nur Rot I vorkommt, d. h. man muß einerseits unterhalb etwa der Stufe 4,0, anderseits oberhalb der Stufe 3,0 bleiben. In dem Gebiete zwischen diesen beiden Grenzen überdecken sich die Umschläge merklich.

So gelangt man denn zu den in der Tabelle 15 verzeichneten α-Werten. Aus ihnen berechnen sich folgende Halbwertstufen:

Digitized by Google

a) Halbwertstufe des 1. Umschlags (Gelb → Rot I)

p_H	α (Mittel)	„Gewicht"	$p_{H(1/2)}$
4,00	0,9 0	0,2	5,00
4,50	0,733	0,6	4,94
5,00	0,449	1,0	4,91
5,50	0,204	0,6	4,91
6,00	0,077	0,2	4,92

Man erhält als Mittelwert $p_{H(1/2)} = 4{,}92$.

b) Halbwertstufe des 2. Umschlags (Rot I → Rot II)

p_H	α (Mittel)	„Gewicht"	$p_{H(1/2)}$
2,02	0,695	0,8	2,38
2,50	0,325	0,8	2,18
3,00	0,223	0,6	2,46

Der Mittelwert ist $p_{H(1/2)} = 2{,}33$.

In Figur 13 sind die Grenzkurven der 3 reinen Formen des Methylrot (richtiger: der Grenzgleichgewichte) dargestellt. Aus dem Diagramm lassen sich folgende optische Konstanten entnehmen:

Max. d. unt. Grenzkurve (Gelb): $\lambda = 447\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}208 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
„ „ mittl. „ (Rot I): $\lambda = 530\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}533 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
„ „ oberen „ (Rot II): $\lambda = 517\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}525 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
1. isosbest. Punkt (Gelb-Rot I): $\lambda_i = 465\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}170 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
2. „ „ (Gelb-Rot II): $\lambda_i = 460\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}187 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
3. „ „ (Rot I-Rot II): $\lambda_i = 430\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}048 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
4. „ „ (Rot I-Rot II): $\lambda_i = 521\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}524 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$.

Eine Theorie[1]) des doppelten Umschlags von Methylrot ergibt sich aus einer Erörterung der durch die Ampholytnatur dieses Stoffes gegebenen Sachlage. Der 1. Umschlag mit der Halbwertstufe 4,92 entspricht ohne Zweifel als Analogon zu den Umschlägen der übrigen amphoteren Azo-Indikatoren der Reaktion

$$(CH_3)_2NRCO_2^- + H^+ \rightleftarrows (CH_3)_2\overset{+}{H}NRCO_2^-,$$

d. h. also der Bildung des Zwitterions aus dem Ampholyt-Anion. Danach muß die basische Funktion des Amidostickstoffs gegenüber der entsprechenden Sulfosäure (dem o-Helianthin mit $p_{H(1/2)} = 3{,}47$) und erst recht gegenüber der Stammbase (Methylgelb mit $p_{H(1/2)} = 3{,}31$) eine beträchtliche Verstär-

[1]) Vgl. die 5. Mitteilung (Ber., Bd. 56, p. 1667, 2082 [1923]).

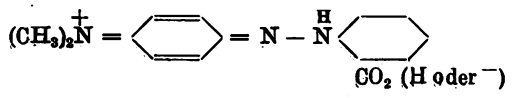
Digitized by Google

kung erfahren haben. Formal kann man den Vorgang auch auf das Verhalten des Zwitterions als schwache Säure (indem man die obige Gleichung von rechts nach links liest) zurückführen[1]).

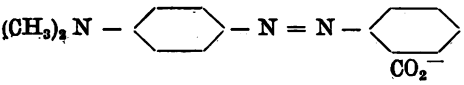
In höheren Säurestufen schließt sich an diese Reaktion als Grundlage des 2. Umschlags die Reaktion

$$(CH_3)_2\overset{+}{H}N\underset{}{R}\overset{-}{C}O_2 + H^+ \rightleftarrows (CH_3)_2\overset{+}{H}N\underset{}{R}CO_2H$$

an, d. h. die Bildung des Ampholyt-Kations, die man auch als Zurückdrängung der Ionisation der Säuregruppe auffassen kann. Zwitterion und Kation gehören zweifellos beide dem chinoiden Typus an, enthalten also vermutlich die Atomgruppierung

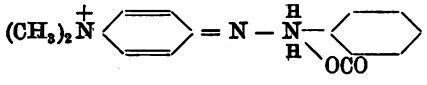


zum Unterschiede von der azoiden Konstitution des Anions



Es kann daher zunächst unverständlich scheinen, wieso das Kation ein merklich verschiedenes optisches Verhalten gegenüber dem Zwitterion zeigt, und zwar in Gestalt einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionskurve, obwohl der farbbedingende chinoide Kern unberührt geblieben ist.

Als Anhalt für eine Deutung dieser Erscheinung kann die Beobachtung[2]) dienen, daß Ringschlüsse heterozyklischer Art meist hypsochrom wirken. Wir nehmen daher an, daß im Kation eine solche Ringbildung vorliegt, die man durch die Formel



darstellen könnte. Zur Stützung dieser Auffassung würde es wesentlich beitragen, wenn der spektrale Verschiebungseffekt ausbliebe in Fällen, die einer Ringbildung ungünstig sind. Das ist, wie wir sehen werden, in der Tat beim p-Isomeren des Methylrot der Fall, bei dem aus räumlichen Gründen eine Ringbildung in dem hier angenommenen Sinne unwahrscheinlich ist.

Anderseits könnte man auf den Gedanken kommen, daß auch das dem o-Methylrot räumlich analog gebaute o-Helianthin eine Ringbildung

---

[1]) Entsprechend den auf das Methylorange bezüglichen Darlegungen von F. W. Küster (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 13, p. 136 [1897]), die durch die neuere Entwicklung unserer Kenntnisse von den Ampholyten zu der verdienten, wenn auch posthumen Anerkennung gelangen.

[2]) H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen (Hirzel, Leipzig 1911), p. 38, 44.

Digitized by Google

erfahren und daher in stark sauren Lösungen eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionskurven zeigen sollte. Daß hier ein solcher Effekt, wie die Figur 6 zweifellos erkennen läßt, nicht auftritt, erklärt sich zwanglos aus der großen Stärke der Sulfogruppe, deren Säurespaltung auch in hohen Säurestufen als praktisch vollkommen anzusehen ist, namentlich im Hinblick auf die neuere Theorie der Elektrolyte. Daß aber zu der vermuteten Ringbildung vornehmlich die ungespaltene Säure befähigt ist, darf man bei der Wanderungsfreudigkeit gerade des Wasserstoffatoms in organischen Verbindungen annehmen, ohne damit eine unwahrscheinliche Komplikation einzuführen. So spricht denn vorläufig nichts gegen die vorstehend gegebene Deutung der optischen Grundlagen des 2. Umschlags von Methylrot.

Die Parallelverschiebung beträgt hier übrigens rund 10 mμ. Angesichts der Geringfügigkeit dieses Betrages und des geringen Unterschiedes der Farbtüchtigkeit beider Formen muß der subjektive Effekt als erstaunlich groß bezeichnet werden. Er beweist, daß das unbewaffnete menschliche Auge ein wenig kompetenter Beurteiler in Fragen der Größe oder Geringfügigkeit optischer Veränderungen ist. Es liegt in dieser Erfahrung eine unverkennbare Warnung vor der Überschätzung der Bedeutung des „Aussehens", eines Kriteriums, mit dem leider noch viel zu viel gearbeitet wird und namentlich früher mit besonderer Vorliebe operiert wurde. Nur die exakte Messung darf als Grundlage für Entscheidungen in optischen Fragen dienen.

Im Hinblick auf seinen doppelten Umschlag haben wir das Methylrot als den ersten genauer studierten Vertreter der azidimetrisch mehrwertigen Indikatoren zu betrachten. Sein Gesamtumschlag erstreckt sich daher auch nachweislich über rund 6½ Säurestufen (statt über 4, wie beim einwertigen Indikator). Ein solcher Indikator ist in seinem azidimetrischen Verhalten mit einer mehrwertigen Säure oder Base bzw. einem Gemisch verschieden starker Säuren oder Basen vergleichbar, auch wenn er, wie das Methylrot, in Wirklichkeit ein Ampholyt ist.

p-Dimethylamido-azobenzol-p'-carbonsäure (p-Methylrot): Tabelle 16 und Figur 14

Für die Theorie des 2. Umschlags des o-Methylrot war die Untersuchung der p-Isomeren, wie schon ausgeführt wurde, von wesentlicher Bedeutung. Leider ist das p-Methylrot in wässerigen Lösungen, die nicht entweder beträchtlich alkalisch oder stark sauer reagieren, so schwer löslich, daß genaue optische Messungen gerade in dem die Umschlagsintervalle enthaltenen mittleren Stufengebiete unmöglich sind. Über den Umschlag in rein wässerigen Lösungen läßt sich daher nur wenig aussagen. Es wäre auch nicht ein-

Digitized by Google

mal möglich gewesen, die Frage nach der etwaigen Parallelverschiebung der oberen Grenzkurve bei dem vermuteten zweiten Umschlage zu beantworten, wenn sich nicht herausgestellt hätte, daß das o-Methylrot die in Rede stehende Veränderung ganz deutlich auch in einer 50 % Alkohol enthaltenden Lösung zeigt, während das p-Methylrot, das in derartigen Lösungen nun auch genügend löslich ist, keine Andeutung einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums bei stärkerem Ansäuern erkennen läßt. Auf die Versuche mit alkoholischen Lösungen, von denen die hier angeführten nur ein kleiner Teil sind, soll hier nicht näher eingegangen werden; es sei nur soviel gesagt, daß sich alkoholische Lösungen zum Studium der eigentlichen Umschlagsverhältnisse nicht eignen aus Gründen, die in einer besonderen Mitteilung über diesen Gegenstand dargelegt werden sollen.

Wenn es aber auch gelänge, die Umschlagsverhältnisse des p-Methylrot in rein wässeriger Lösung festzulegen, so würde sich, obwohl hier, wie beim o-Derivat, eine zweite Reaktion, nämlich die Bildung des Ampholyt-Kations, in stärker sauren Lösungen eintreten muß, dieser Vorgang optisch nicht wahrnehmen lassen, weil eben die Parallelverschiebung, die ihn bei den o-Verbindungen verrät, hier ausbleibt. Trotz seiner azidimetrischen Zweiwertigkeit würde sich also p-Methylrot optisch als einwertiger Indikator erweisen, es sei denn, daß das vermutete Rot-Gelb-Gleichgewicht beim Kation merklich weiter nach der chinoiden Seite zu verschoben wäre als beim Zwitterion, was wenig wahrscheinlich ist.

Läßt sich somit aus optischen Messungen kein sicherer Anhalt für Aussagen über die Stärke der sauren und der basischen Funktion des Ampholyten p-Methylrot gewinnen, so haben doch die weiter unten zu besprechenden Löslichkeitsversuche in gewissem Umfange Aufklärung über diese Dinge gebracht.

Auch von dielektrischen Versuchen, die im Gange sind, ist hier wie in anderen Fällen wichtiges Material für die Erkenntnis des Zustandes der amphoteren Indikatoren in wässeriger Lösung zu erwarten[1]).

Die Figur 14 bringt aus den vorstehend dargelegten Gründen nur die Grenzkurven des p-Methylrot. Folgende optischen Konstanten wurden ermittelt:

Maximum der unteren Grenzkurve: $\lambda = 463\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}28 \cdot 10^5\ cm^2/m\ Mol$
„ „ oberen „ : $\lambda = 512\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}54 \cdot 10^5\ cm^2/m\ Mol$
isosbestischer Punkt .....: $\lambda_i = 465\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}27 \cdot 10^5\ cm^2/m\ Mol$.

[1]) Vgl. A. Thiel und A. Daßler, ZS. f. phys. Ch. Bd. 108, p. 298 (1924).

Digitized by Google

p-Diäthylamido-azobenzol-o'-carbonsäure ([o]-Äthylrot): Tabelle 17 und Figur 15

Das Äthylrot ist ein völliges Seitenstück zum o-Methylrot. Es zeigt ebenfalls den doppelten Umschlag, wie dieses, ja in gewisser Hinsicht in noch ausgeprägterem Maße. Einmal sind die optischen Verschiedenheiten der beiden roten Formen noch größer, und sodann überdecken sich die beiden Umschläge weniger, so daß das ganze Bild der Erscheinung einfacher und übersichtlicher wird. Man kann, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, den 1. Umschlag bei Stufe 4 als abgeschlossen ansehen und an diese Stelle zugleich den Beginn des 2. Umschlages verlegen. Wie weit das richtig ist, werden wir weiter unten noch sehen.

Im übrigen spricht die Figur 15 für sich selbst, so daß es genügt, auf die beim o-Methylrot gegebenen Erörterungen, die hier grundsätzlich ebenfalls Geltung haben, hinzuweisen. Folgendes sind die optischen Konstanten:

Maximum d. unt. Grenzk. (Gelb): $\lambda = 449\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}285 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
„ „ mittl. „ (Rot I): $\lambda = 522\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}475 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
„ „ oberen „ (Rot II): $\lambda = 512\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}39 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
1. isosbest. Punkt (Gelb-Rot I): $\lambda_i = 475\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}213 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
2. (Gelb-Rot II): $\lambda_i = 473\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}22 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
3. (Rot I-Rot II): $\lambda_i = 440\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}055 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
4. (Rot I-Rot II): $\lambda_i = 485\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}275 \cdot 10^5$ cm²/m Mol.

Die hypsochrome Verschiebung beträgt im absteigenden Kurvenaste rund 15 $m\mu$; infolge der starken Erniedrigung des Maximums kommt es auf dem ansteigenden Aste zum Schnitt der Kurven, was eine Störung des Bildes der spektralen Verschiebung an dieser Stelle bedingt.

Die Berechnung der Halbwertstufen ist einfach. Die Daten sind:

p_H		a (Mittel)	„Gewicht"	$p_{H(1/2)}$
1. Umschlag	5,00	0,742	0,6	5,46
	6,00	0,217	0,6	5,44
2. Umschlag	2,00	0,802	0,4	2,61
	3,00	0,187	0,4	2,36

Als Mittelwerte ergeben sich:

1. $p_{H(1/2)} = 5{,}45$.
2. $p_{H(1/2)} = 2{,}5$.

Hieraus läßt sich ableiten, daß das obere Ende des 1. Umschlages bei Stufe 3,45 zu suchen ist und das untere Ende des 2. Umschlages bei

Digitized by Google

Stufe 4,5. In der Mitte, bei Stufe 4,0, würden neben etwa 93,5 % Rot I gleichzeitig etwa 3½ % Gelb und etwa 3 % Rot II vorhanden sein. Der Fehler, den die oben eingeführte Annahme über die gegenseitige Lage der beiden Umschläge bedingt, ist also unerheblich. Infolge der geringen Überdeckung umfaßt das gesamte Umschlagsintervall nur 5,45 — 2,5 + 2,0 + 2,0 = rund 7 Säurestufen statt der bei zwei ohne Überdeckung unmittelbar aneinander anschließenden Einzelumschlägen zu erwartenden 8 Säurestufen.

Äthylrot ist eine beträchtlich stärkere Base als Methylrot und als Säure etwas schwächer als dieses.

Bei den vorstehend behandelten Farbstoffen ist verschiedentlich der Einfluß der Einführung von Methylgruppen in die Amidogruppe beobachtet und erörtert worden. Die Untersuchung der nachfolgend beschriebenen Stoffe verfolgte das Ziel, einen Einblick in die Verteilung der chromogenen Valenzstellen zu gewinnen, indem die einzelnen Valenzstellen des der Chinoid-Umlagerung unterliegenden Benzolkernes durch Substitution „abgetastet" wurden. Hierzu diente vorläufig lediglich Kernsubstitution durch Methylgruppen. Es wurden also verschiedene Toluidin- und Xylidinderivate untersucht.

4-Amido-2-methyl-azobenzol-4′-sulfosäure (m-Toluidinorange): Tabelle 19 und Figur 16

Das optische Verhalten dieses Indikators ist sehr ähnlich dem der methylfreien Verbindung, was Farbtüchtigkeit und Gestalt der Absorptionskurven der beiden Grenzzustände betrifft. Man erkennt das ohne weiteres bei der Vergleichung der Figuren 16 und 2, wenn man die Verschiedenheit der Ordinatenmaßstäbe berücksichtigt. Hier wie dort besitzt die untere Grenzkurve (Isobathme für Stufe 6,0 in Fig. 16, für Stufe 13,0 in Figur 2) kein Maximum im sichtbaren Gebiete, in beiden Fällen ist auch die Farbtüchtigkeit der „sauren" Form nur mäßig groß, und in beiden liegt das Maximum ihrer Absorption nahezu an der gleichen Stelle des Spektrums; in beiden Fällen existieren ferner obere anomale Isobathmen. Obere Grenzkurve ist beim Anilinorange die Isobathme für Stufe 1,0, beim Toluidinorange diejenige für Stufe 2,0. Bei letzterem gehen auch die anomalen Isobathmen durch den isosbestischen Punkt.

Dagegen zeigt das m-Toluidinorange eine Eigentümlichkeit, die wir bisher bei keinem anderen Azo-Indikator beobachtet haben, nämlich das Vorhandensein unterer anomaler Isobathmen. Grenzkurve ist, wie bereits erwähnt, die Isobathme für die Stufe 6,0; die tieferen Isobathmen (in der Figur 16 gestrichelt eingetragen) rücken dann nach oben aus dem isosbestischen Punkte heraus, d. h. in stärker alkalischen Lösungen wird die gelbe

Digitized by Google

Form immer farbtüchtiger. Eine Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung kann vorläufig nicht gegeben werden; es ist zunächst das noch zu untersuchende Verhalten im Ultraviolett abzuwarten.

Optische Konstanten:

Maximum der oberen Grenzkurve: $\lambda = 483\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}17 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
isosbestischer Punkt .....: $\lambda_i = 442\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}088 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$.

Halbwertstufe:

p_H	α (Mittel)	„Gewicht“	$p_{H(1/2)}$
3,00	0,751	0,6	3,48
4,00	0,282	0,6	3,59

Mittelwert ist $p_{H(1/2)} = 3{,}54$.

4-Amido-5-methyl-azobenzol-4′-sulfosäure (o-Toluidinorange): Tabelle 18

Das optische Verhalten dieses Farbstoffs ist — von belanglosen Einzelheiten abgesehen — demjenigen des m-Derivates so ähnlich, daß auf eine graphische Darstellung verzichtet werden konnte. Das wichtigste gemeinsame Kennzeichen beider Toluidinabkömmlinge ist das Auftreten der unteren anomalen Isobathmen.

Optische Konstanten:

Maxim. d. ob. Grenzkurve (Stufe 1,04): $\lambda = 491\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}155 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
isosbestischer Punkt .....: $\lambda_i = 457\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}100 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$.

Zum Unterschiede vom m-Isomeren gehen beim o-Toluidinorange auch die oberen anomalen Isobathmen nicht durch den isosbestischen Punkt.
Untere Grenzkurve ist die Isobathme für Stufe 6,0.

Halbwertstufe:

p_H	α (Mittel)	„Gewicht“	$p_{H(1/2)}$
2,02	0,878	0,4	2,88
2,20	0,830	0,4	2,89
3,00	0,410	1,0	2,84
4,00	0,050	0,2	2,72

Mittelwert: $p_{H(1/2)} = 2{,}85$.

Digitized by Google

In der Stärke seiner basischen Funktion unterscheidet sich also das o-Toluidinorange sehr bedeutend von seinem Isomeren: es ist als Base nur $^1/_5$ so stark wie dieses. Es zeigt sich hier mithin in der Basenstärke bei den Ampholyten (bei 19°), nämlich:

m-Toluidinorange	Anilinorange	o-Toluidinorange
$p_{H(1/2)} = 3{,}54$	$p_{H(1/2)} = 2{,}87$	$p_{H(1/2)} = 2{,}85$
$K_b = 2{,}75 \cdot 10^{-11}$	$K_b = 0{,}59 \cdot 10^{-11}$	$K_b = 0{,}56 \cdot 10^{-11}$,

dieselbe Reihenfolge wie bei den entsprechenden Basen (bei 25°)[1]):

m-Toluidin	Anilin	o-Toluidin
$K_b = 6 \cdot 10^{-10}$	$K_b = 4{,}6 \cdot 10^{-10}$	$K_b = 3{,}3 \cdot 10^{-10}$,

allerdings in ganz anderer Abstufung.

4-Amido-2,5-dimethyl-azobenzol-4′-sulfosäure (p-Xylidinorange): Tabelle 21 und Figur 17

Ein ganz anderes Bild als das der Toluidinderivate zeigt das optische Verhalten der entsprechenden Xylidinabkömmlinge, von denen das eine, das p-Xylidinorange, gewissermaßen eine Kombination von o-Toluidinorange und m-Toluidinorange ist, während das vic. m-Xylidinorange zwei zur Amidogruppe orthoständige Methylgruppen enthält. Merkwürdigerweise zeigen die beiden Xylidinderivate untereinander sehr ähnliches optisches Verhalten, unterscheiden sich aber sehr stark von den Toluidinderivaten, das vic. m-Xylidinorange auch von dem ihm konstitutiv sehr nahe stehenden o-Toluidinorange nicht minder als das letzterem weniger verwandte p-Xylidinorange.

Wie die Figur 17 zeigt (für das m-Derivat wird kein besonderes Diagramm gegeben), fehlen hier die unteren anomalen Isobathmen ganz, und von den oberen sind gerade noch Andeutungen vorhanden. Die Farbtüchtigkeit beider Formen, namentlich der „sauren", ist wesentlich erhöht. Man würde jedenfalls niemals auf die Vermutung kommen, daß so verschieden aussehende Isobathmenbilder zu so nahe miteinander verwandten Verbindungen gehören.

Optische Konstanten:

Maximum der unteren Grenzkurve (Stufe 13): fehlt im sichtbaren Gebiete
Maxim. d. ober. Grenzkurve (Stufe 1,0): $\lambda = 490\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}40 \cdot 10^5\,cm^2/m\,Mol$
isosbestischer Punkt .....: $\lambda_i = 439\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}14 \cdot 10^5\,cm^2/m\,Mol$.

[1]) H. Lundén, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. 14, p. 1 (1909).

Digitized by Google

Halbwertstufe:

p_H	α (Mittel)	„Gewicht“	$p_{H(1/2)}$
3,00	0,799	0,6	3,60
3,10	0,699	0,8	3,47
3,60	0,504	1,0	3,61

Mittelwert: $p_{H(1/2)} = 3{,}56$.

4-Amido-3,5-dimethyl-azobenzol-4′-sulfosäure (vic. m-Xylidinorange): Tabelle 20

Bei der großen Ähnlichkeit des optischen Verhaltens mit dem des p-Isomeren genügt es, die interessierenden Zahlenwerte hier aufzuführen.

Optische Konstanten:

Maximum der unteren Grenzkurve (Stufe 6 bis 13,7):
fehlt im sichtbaren Gebiet

Maximum der oberen Grenzkurve (Stufe 1,0):
$\lambda = 500\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}43 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$

isosbestischer Punkt .....: $\lambda_i = 445\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}15 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$.

Halbwertstufe:

p_H	α (Mittel)	„Gewicht“	$p_{H(1/2)}$
2,02	0,878	0,4	2,88
2,85	0,507	1,0	2,86
3,00	0,417	1,0	2,85
3,10	0,384	0,8	2,89
4,00	0,084	0,2	2,96

Mittelwert: $p_{H(1/2)} = 2{,}87$.

Es zeigt sich also die unerwartete Erscheinung, daß der Eintritt der zweiten Methylgruppe in o-Stellung zum NH_2 auf den Basencharakter der bereits einmal methylierten Ampholyten gar keine Wirkung mehr ausübt:

m-Toluidinorange ..... $p_{H(1/2)} = 3{,}54$
p-Xylidinorange ..... $p_{H(1/2)} = 3{,}56$ (+ o-Methyl)
o-Toluidinorange ..... $p_{H(1/2)} = 2{,}85$
vic. m-Xylidinorange ..... $p_{H(1/2)} = 2{,}87$ (+ o-Methyl).

Digitized by Google

Anderseits wirkt eine Methylgruppe, wenn sie in m-Stellung zur Amidogruppe eintritt, verfünffachend auf die Basenstärke, gleichgültig, ob der Ampholyt vorher bereits einfach o-methyliert ist oder nicht:

o-Toluidinorange → p-Xylidinorange
Anilinorange → m-Toluidinorange[1]).

Nach dem optischen Verhalten der vier methylierten Anilinorange-Derivate scheint es, daß die bilaterale Einführung von Methylgruppen in den amidierten Benzolkern von besonderer optischer Wirkung ist, während die Stellen, an denen Mono- oder Disubstitution sonst erfolgt, relativ bedeutungslos erscheinen. Leider war es bisher nicht möglich, diesen für die Auffassung der chinoiden Konstitution als Farbträger vielleicht bedeutungsvollen Schluß durch Untersuchungen an dem sym. m-Xylidinorange und dem vic. o-Xylidinorange zu prüfen.

d) Übersicht

Um ein anschauliches Bild von den Beziehungen zwischen der Konstitution der untersuchten Stoffe einerseits und ihrem optischen Verhalten sowie ihrer in der Halbwertstufe sich ausdrückenden Elektrolytnatur anderseits zu vermitteln, möge nun in der Tabelle 30 eine Zusammenstellung der charakteristischen optischen Konstanten, der Halbwertstufen und sonstiger Angaben folgen, die für die Kennzeichnung der einzelnen Azo-Indikatoren wichtig sind.

Bei den Angaben über anomale Isobathmen bedeutet Einklammerung, daß nur geringe Neigung zu ihrer Ausbildung besteht.

Unter K_B sind die eigentlichen Basenkonstanten im Sinne der Ausführungen von N. Bjerrum[2]) aufgeführt. Die Säurenkonstanten K_S lassen sich natürlich nur bei solchen Indikatoren angeben, die einen doppelten Umschlag zeigen, also nur bei Methylrot und Äthylrot. Sie sind hier gemäß unseren früheren Erörterungen über diesen Gegenstand definiert durch die Beziehung $K_S = \text{Num}\,[-p_{H(^1/_2)}]$, wenn $p_{H(^1/_2)}$ die Halbwertstufe des 2. Umschlags bedeutet. K_B anderseits ergibt sich aus der Halbwertstufe des 1. (oder bei den übrigen Indikatoren des einzigen) Umschlags mit Hilfe der Beziehung $K_B = \frac{K_w}{\text{Num}\,[-p_{H(^1/_2)}]} = \text{Num}\,[-14{,}10 + p_{H(^1/_2)}]$, wenn K_w die Wasserkonstante (bei 19° $K_w = 10^{-14{,}10}$) und $p_{H(^1/_2)}$ die Halbwertstufe des in Rede stehenden Umschlages ist.

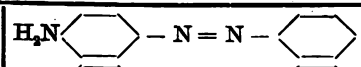
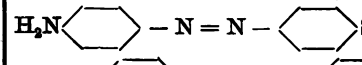
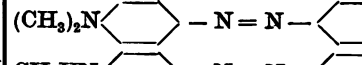
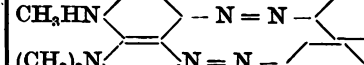
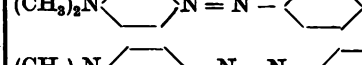
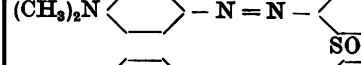
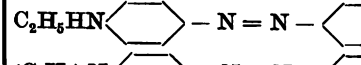
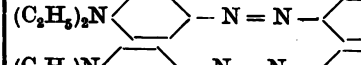
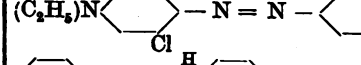
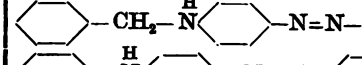
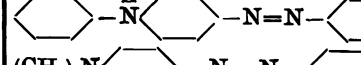
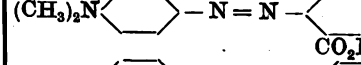
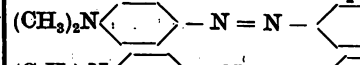
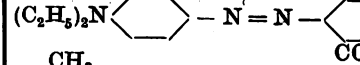
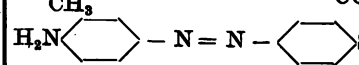
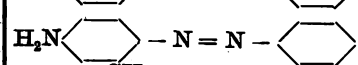
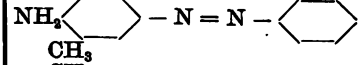
(Fortsetzung Seite 78.)

[1]) Bei den freien Aminen lassen sich in dieser Hinsicht mangels geeigneter Zahlenwerte keine Regeln aufstellen.

[2]) ZS. f. phys. Ch., Bd. 104, p. 147 (1923).

Digitized by Google

Tabelle 30 Eigenschaften der

Nr. [1]	Formel	Maximum der unteren G.-K. λ (m μ)	Maximum der unteren G.-K. ε (ha/Mol)	Maximum der oberen G.-K. λ (m μ)	Maximum der oberen G.-K. ε (ha/Mol)
1		—	—	490	0,086
2		—	—	485	0,146
3		450	0,21	508	0,355
4		454	0,23	500	0,495
5		472	0,29	506	0,510
6		435	0,19	510	0,26
7		442	0,24	498	0,41
8		470	0,37	510	0,20
11		470	0,325	510	0,335
9		440	0,255	506	0,58
10		456	0,27	527	0,68
12		447	0,208	I. 530 II. 517	0,533 0,525
13		463	0,28	512	0,54
14		449	0,285	I. 522 II. 512	0,475 0,39
15		—	—	491	0,155
16		—	—	483	0,17
17		—	—	500	0,43
18		—	—	490	0,40

[1]) Die Numerierung stimmt mit derjenigen der Tabelle 1 überein.

Digitized by Google

Azo-Indikatoren — Tabelle 30

Isosbestischer Punkt λ_i (m μ)	Isosbestischer Punkt ε_i (ha/Mol)	Anomale Isobathmen	$p_{H(1/2)}$	K_S	K_B	Nr.
460	0,054	obere	2,93	—	$6{,}8 \cdot 10^{-12}$	1
458	0,10	obere	2,87	—	$5{,}9 \cdot 10^{-12}$	2
420	0,185	obere	3,31	—	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	3
454	0,23	(obere)	3,18	—	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$	4
472	0,29	(obere)	3,40	$1{,}0\ (\frac{L}{25°})^{2})$	$2{,}0 \cdot 10^{-11}$ $3{,}0 \cdot 10^{-11}\ (\frac{L}{25°})$	5
467	0,15	obere	3,47	$0{,}5\ (\frac{L}{25°})$	$2{,}3 \cdot 10^{-11}$ $4{,}5 \cdot 10^{-11}\ (\frac{L}{25°})$	6
460	0,225	obere	3,32	—	$1{,}7 \cdot 10^{-11}$	7
510	0,20	obere	4,20	—	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	8
490	0,29	obere	3,08	—	$9{,}6 \cdot 10^{-12}$	11
455	0,24	—	2,67	—	$3{,}7 \cdot 10^{-12}$	9
468	0,25	—	1,57	—	$3{,}0 \cdot 10^{-13}$	10
1. 465 4. 521	0,170 0,524	—	I. 4,92 II. 2,33	$4{,}7 \cdot 10^{-8}$ $3{,}3 \cdot 10^{-8}\ (\frac{L}{20°})$	$6{,}6 \cdot 10^{-10}$ $7{,}1 \cdot 10^{-10}\ (\frac{L}{20°})$	12
465	0,27	?	?	$8{,}3 \cdot 10^{-8}\ (\frac{L}{25°})$	$8{,}5 \cdot 10^{-10}\ (\frac{L}{25°})$	13
1. 475 4. 485	0,213 0,275	—	I. 5,45 II. 2,5	$3 \cdot 10^{-8}$	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$	14
457	0,100	obere untere	2,85	—	$5{,}6 \cdot 10^{-12}$	15
442	0,088	obere untere	3,54	—	$2{,}8 \cdot 10^{-11}$	16
445	0,15	(obere)	2,87	—	$5{,}9 \cdot 10^{-12}$	17
439	0,14	(obere)	3,56	—	$2{,}9 \cdot 10^{-11}$	18

[2]) Die mit (L) versehenen, aus Löslichkeitsbestimmungen abgeleiteten K-Werte gelten für die darunter vermerkte Temperatur, alle übrigen Werte für 19°.

Digitized by Google

p′-Carbonsäure → o′-Carbonsäure eine deutliche bathochrome Wirkung offenbart.

p-Alkylsubstitution in den p′-Sulfosäuren verursacht Bathochromie, um so mehr, je schwerer der Substituent ist; jedoch wirkt Benzyl nur ebenso stark wie Äthyl, Phenyl dagegen auffallend stark. Die Wirkung einer Äthylgruppe ist hier derjenigen zweier Methylgruppen gleich, die zweite Äthylgruppe bringt eine weitere bathochrome Verschiebung. Die Carboxylgruppe äußert stärkere Wirkung als die Sulfogruppe, o′-ständige Gruppen sind p′-ständigen überlegen. Beim Dimethyl- und beim Diäthylderivat der o′-Carbonsäure besteht eine anomale Reihenfolge (letzteres zeigt die schwächere bathochrome Wirkung). Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf die Farbe des Kations, alle übrigen auf die der Zwitterionen.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der im umlagerungsfähigen Kern methylsubstituierten p′-Sulfosäuren.

Methylsubstitution

Substitutionsort	—	o	m	o + o	o + m
λ_{max} (mμ)	485	491	483	500	490

Es wirkt also m-Substitution fast gar nicht variochrom (höchstens ganz schwach hypsochrom), und zwar sowohl bei Einführung in die Stammsubstanz als auch bei einem bereits o-methylierten Produkt. Dagegen übt o-Methylierung eine entschieden bathochrome Wirkung aus, gleichgültig, ob der Ausgangsstoff methylfrei, o- oder m-methyliert ist.

2. Farbtüchtigkeit

Während sich in der Farbtiefe die Frequenz der Eigenschwingungen im Farbträger (im chromogenen Zentrum oder in den chromogenen Zentren) äußert, ist die Farbtüchtigkeit, dargestellt durch den Extinktionskoeffizienten, insbesondere im Maximum der Absorption, ein Maß für die Amplitude der genannten Schwingungen. Beide Größen zusammen bilden den zahlenmäßigen Inhalt der optischen Indikatoreigenschaften.

Für den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbtüchtigkeit in den roten Formen ergibt sich folgendes Bild:

Stoff	p-Substituent		
	—	$(CH_3)_2$	
Base	0,086	0,355	ε_{max} (ha/Mol)
p′-Sulfosäure	0,146	0,510	
o′-Sulfosäure.....	—	0,260	
p′-Carbonsäure	—	0,540	
o′-Carbonsäure	—	0,533 (525)	

Digitized by Google

p-Substituent:	—	CH_3	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	C_6H_5	$(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2$	
p′-Sulfosäure ..	0,146	0,495	0,410	0,580	0,680	0,510	0,200	ε_{max} (ha/Mol)
o′-Sulfosäure ...	—	—	—	—	—	0.260	—	
p′-Carbonsäure .	—	—	—	—	—	0,540	—	
o′-Carbonsäure .	—	—	—	—	—	0,533	0,475	
						(0,525)	(0,390)	

Methylsubstitution :	—	o	m	o + o	o + m	
p′-Sulfosäure	0,146	0,155	0,17	0,43	0,40	ε_{max} (ha/Mol)

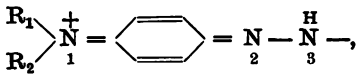
Bei gleichem Restbestandteil der Molekel ist also die p′-Sulfosäure wesentlich farbtüchtiger als die freie Base, die o′-Sulfosäure dagegen weniger farbtüchtig. Die isomeren Carbonsäuren übertreffen die entsprechenden Sulfosäuren; in besonders hohem Grade tut dies die o′-Verbindung.

Bei der Einführung eines Substituenten in die p-Amidogruppe der p′-Sulfosäure zeigt sich eine Erhöhung der Farbtüchtigkeit in der Reihe $C_2H_5 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5$.

Die Wirkung der Äthylgruppe ist außergewöhnlich schwach; ihre doppelte Einführung wirkt sogar noch schwächer als die Monosubstitution. Auch bei der o′-Carbonsäure zeigt sich eine ähnliche Anomalie.

Einmalige Methylsubstitution im umlagerungsfähigen Benzolkern der p′-Sulfosäure ist praktisch wirkungslos. Die zweite Methylgruppe bringt einen vom Orte ihrer Einführung nahezu unabhängigen Effekt hervor.

Die Deutung der im vorstehenden zusammengestellten Einflüsse ist natürlich nur auf dem Boden einer allgemeinen Theorie des Zusammenhanges zwischen Farbe und Valenzbetätigung möglich. Hier existieren aber erst die Uranfänge eines theoretischen Systems. Man wird wohl in unserem besonderen Falle nicht fehlgehen in der Vermutung, daß die Frequenzänderungen verursachende Änderung des intramolekularen „Spannungszustandes" bei Derivaten von chinoidem Typus, also mit der Atomverkettung



vornehmlich auf einer Valenzbeanspruchung gegenüber dem Stickstoffatom 1 beruhen, der dieses wegen seiner fünffachen Absättigung nur unter Beeinflussung der Doppelbindung zum chinoiden Benzolkern entsprechen kann. Demgegenüber sollte eine Beanspruchung des Stickstoffatoms 2 relativ unwirksam sein, weil hier noch freie Valenzen verfügbar sind. In

Digitized by Google

a) Halbwertstufe des 1. Umschlags (Gelb → Rot I)

p_H	α (Mittel)	„Gewicht"	$p_{H(1/2)}$
4,00	0,9 0	0,2	5,00
4,50	0,733	0,6	4,94
5,00	0,449	1,0	4,91
5,50	0,204	0,6	4,91
6,00	0,077	0,2	4,92

Man erhält als Mittelwert $p_{H(1/2)} = 4{,}92$.

b) Halbwertstufe des 2. Umschlags (Rot I → Rot II)

p_H	α (Mittel)	„Gewicht"	$p_{H(1/2)}$
2,02	0,695	0,8	2,38
2,50	0,325	0,8	2,18
3,00	0,223	0,6	2,46

Der Mittelwert ist $p_{H(1/2)} = 2{,}33$.

In Figur 13 sind die Grenzkurven der 3 reinen Formen des Methylrot (richtiger: der Grenzgleichgewichte) dargestellt. Aus dem Diagramm lassen sich folgende optische Konstanten entnehmen:

Max. d. unt. Grenzkurve (Gelb): $\lambda = 447\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}208 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
„ „ mittl. „ (Rot I): $\lambda = 530\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}533 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
„ „ oberen „ (Rot II): $\lambda = 517\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}525 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
1. isosbest. Punkt (Gelb-Rot I): $\lambda_i = 465\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}170 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
2. „ „ (Gelb-Rot II): $\lambda_i = 460\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}187 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
3. „ „ (Rot I-Rot II): $\lambda_i = 430\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}048 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
4. „ „ (Rot I-Rot II): $\lambda_i = 521\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}524 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$.

Eine Theorie[1]) des doppelten Umschlags von Methylrot ergibt sich aus einer Erörterung der durch die Ampholytnatur dieses Stoffes gegebenen Sachlage. Der 1. Umschlag mit der Halbwertstufe 4,92 entspricht ohne Zweifel als Analogon zu den Umschlägen der übrigen amphoteren Azo-Indikatoren der Reaktion

$$(CH_3)_2NRCO_2^- + H^+ \rightleftarrows (CH_3)_2\overset{+}{H}NRCO_2^-,$$

d. h. also der Bildung des Zwitterions aus dem Ampholyt-Anion. Danach muß die basische Funktion des Amidostickstoffs gegenüber der entsprechenden Sulfosäure (dem o-Helianthin mit $p_{H(1/2)} = 3{,}47$) und erst recht gegenüber der Stammbase (Methylgelb mit $p_{H(1/2)} = 3{,}31$) eine beträchtliche Verstär-

[1]) Vgl. die 5. Mitteilung (Ber., Bd. 56, p. 1667, 2082 [1923]).

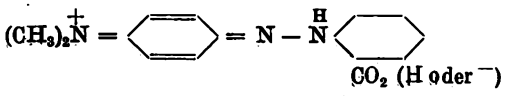
Digitized by Google

kung erfahren haben. Formal kann man den Vorgang auch auf das Verhalten des Zwitterions als schwache Säure (indem man die obige Gleichung von rechts nach links liest) zurückführen[1]).

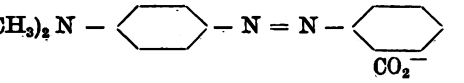
In höheren Säurestufen schließt sich an diese Reaktion als Grundlage des 2. Umschlags die Reaktion

$$(CH_3)_2\overset{+}{H}N\overset{}{R}\overset{-}{CO_2} + H^+ \rightleftarrows (CH_3)_2\overset{+}{H}N\overset{}{R}CO_2H$$

an, d. h. die Bildung des Ampholyt-Kations, die man auch als Zurückdrängung der Ionisation der Säuregruppe auffassen kann. Zwitterion und Kation gehören zweifellos beide dem chinoiden Typus an, enthalten also vermutlich die Atomgruppierung

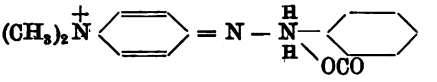


zum Unterschiede von der azoiden Konstitution des Anions



Es kann daher zunächst unverständlich scheinen, wieso das Kation ein merklich verschiedenes optisches Verhalten gegenüber dem Zwitterion zeigt, und zwar in Gestalt einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionskurve, obwohl der farbbedingende chinoide Kern unberührt geblieben ist.

Als Anhalt für eine Deutung dieser Erscheinung kann die Beobachtung[2]) dienen, daß Ringschlüsse heterozyklischer Art meist hypsochrom wirken. Wir nehmen daher an, daß im Kation eine solche Ringbildung vorliegt, die man durch die Formel



darstellen könnte. Zur Stützung dieser Auffassung würde es wesentlich beitragen, wenn der spektrale Verschiebungseffekt ausbliebe in Fällen, die einer Ringbildung ungünstig sind. Das ist, wie wir sehen werden, in der Tat beim p-Isomeren des Methylrot der Fall, bei dem aus räumlichen Gründen eine Ringbildung in dem hier angenommenen Sinne unwahrscheinlich ist.

Anderseits könnte man auf den Gedanken kommen, daß auch das dem o-Methylrot räumlich analog gebaute o-Helianthin eine Ringbildung

---

[1]) Entsprechend den auf das Methylorange bezüglichen Darlegungen von F. W. Küster (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 13, p. 136 [1897]), die durch die neuere Entwicklung unserer Kenntnisse von den Ampholyten zu der verdienten, wenn auch posthumen Anerkennung gelangen.

[2]) H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen (Hirzel, Leipzig 1911), p. 38, 44.

Digitized by Google

erfahren und daher in stark sauren Lösungen eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionskurven zeigen sollte. Daß hier ein solcher Effekt, wie die Figur 6 zweifellos erkennen läßt, nicht auftritt, erklärt sich zwanglos aus der großen Stärke der Sulfogruppe, deren Säurespaltung auch in hohen Säurestufen als praktisch vollkommen anzusehen ist, namentlich im Hinblick auf die neuere Theorie der Elektrolyte. Daß aber zu der vermuteten Ringbildung vornehmlich die ungespaltene Säure befähigt ist, darf man bei der Wanderungsfreudigkeit gerade des Wasserstoffatoms in organischen Verbindungen annehmen, ohne damit eine unwahrscheinliche Komplikation einzuführen. So spricht denn vorläufig nichts gegen die vorstehend gegebene Deutung der optischen Grundlagen des 2. Umschlags von Methylrot.

Die Parallelverschiebung beträgt hier übrigens rund 10 mμ. Angesichts der Geringfügigkeit dieses Betrages und des geringen Unterschiedes der Farbtüchtigkeit beider Formen muß der subjektive Effekt als erstaunlich groß bezeichnet werden. Er beweist, daß das unbewaffnete menschliche Auge ein wenig kompetenter Beurteiler in Fragen der Größe oder Geringfügigkeit optischer Veränderungen ist. Es liegt in dieser Erfahrung eine unverkennbare Warnung vor der Überschätzung der Bedeutung des „Aussehens", eines Kriteriums, mit dem leider noch viel zu viel gearbeitet wird und namentlich früher mit besonderer Vorliebe operiert wurde. Nur die exakte Messung darf als Grundlage für Entscheidungen in optischen Fragen dienen.

Im Hinblick auf seinen doppelten Umschlag haben wir das Methylrot als den ersten genauer studierten Vertreter der azidimetrisch mehrwertigen Indikatoren zu betrachten. Sein Gesamtumschlag erstreckt sich daher auch nachweislich über rund 6½ Säurestufen (statt über 4, wie beim einwertigen Indikator). Ein solcher Indikator ist in seinem azidimetrischen Verhalten mit einer mehrwertigen Säure oder Base bzw. einem Gemisch verschieden starker Säuren oder Basen vergleichbar, auch wenn er, wie das Methylrot, in Wirklichkeit ein Ampholyt ist.

p-Dimethylamido-azobenzol-p'-carbonsäure (p-Methylrot): Tabelle 16 und Figur 14

Für die Theorie des 2. Umschlags des o-Methylrot war die Untersuchung der p-Isomeren, wie schon ausgeführt wurde, von wesentlicher Bedeutung. Leider ist das p-Methylrot in wässerigen Lösungen, die nicht entweder beträchtlich alkalisch oder stark sauer reagieren, so schwer löslich, daß genaue optische Messungen gerade in dem die Umschlagsintervalle enthaltenen mittleren Stufengebiete unmöglich sind. Über den Umschlag in rein wässerigen Lösungen läßt sich daher nur wenig aussagen. Es wäre auch nicht ein-

Digitized by Google

mal möglich gewesen, die Frage nach der etwaigen Parallelverschiebung der oberen Grenzkurve bei dem vermuteten zweiten Umschlage zu beantworten, wenn sich nicht herausgestellt hätte, daß das o-Methylrot die in Rede stehende Veränderung ganz deutlich auch in einer 50 % Alkohol enthaltenden Lösung zeigt, während das p-Methylrot, das in derartigen Lösungen nun auch genügend löslich ist, keine Andeutung einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums bei stärkerem Ansäuern erkennen läßt. Auf die Versuche mit alkoholischen Lösungen, von denen die hier angeführten nur ein kleiner Teil sind, soll hier nicht näher eingegangen werden; es sei nur soviel gesagt, daß sich alkoholische Lösungen zum Studium der eigentlichen Umschlagsverhältnisse nicht eignen aus Gründen, die in einer besonderen Mitteilung über diesen Gegenstand dargelegt werden sollen.

Wenn es aber auch gelänge, die Umschlagsverhältnisse des p-Methylrot in rein wässeriger Lösung festzulegen, so würde sich, obwohl hier, wie beim o-Derivat, eine zweite Reaktion, nämlich die Bildung des Ampholyt-Kations, in stärker sauren Lösungen eintreten muß, dieser Vorgang optisch nicht wahrnehmen lassen, weil eben die Parallelverschiebung, die ihn bei den o-Verbindungen verrät, hier ausbleibt. Trotz seiner azidimetrischen Zweiwertigkeit würde sich also p-Methylrot optisch als einwertiger Indikator erweisen, es sei denn, daß das vermutete Rot-Gelb-Gleichgewicht beim Kation merklich weiter nach der chinoiden Seite zu verschoben wäre als beim Zwitterion, was wenig wahrscheinlich ist.

Läßt sich somit aus optischen Messungen kein sicherer Anhalt für Aussagen über die Stärke der sauren und der basischen Funktion des Ampholyten p-Methylrot gewinnen, so haben doch die weiter unten zu besprechenden Löslichkeitsversuche in gewissem Umfange Aufklärung über diese Dinge gebracht.

Auch von dielektrischen Versuchen, die im Gange sind, ist hier wie in anderen Fällen wichtiges Material für die Erkenntnis des Zustandes der amphoteren Indikatoren in wässeriger Lösung zu erwarten[1]).

Die Figur 14 bringt aus den vorstehend dargelegten Gründen nur die Grenzkurven des p-Methylrot. Folgende optischen Konstanten wurden ermittelt:

Maximum der unteren Grenzkurve: $\lambda = 463\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}28 \cdot 10^5\ cm^2/m\ Mol$
„ „ oberen „ : $\lambda = 512\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}54 \cdot 10^5\ cm^2/m\ Mol$
isosbestischer Punkt .....: $\lambda_i = 465\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}27 \cdot 10^5\ cm^2/m\ Mol$.

[1]) Vgl. A. Thiel und A. Daßler, ZS. f. phys. Ch. Bd. 108, p. 298 (1924).

Digitized by Google

p-Diäthylamido-azobenzol-o'-carbonsäure ([o]-Äthylrot): Tabelle 17 und Figur 15

Das Äthylrot ist ein völliges Seitenstück zum o-Methylrot. Es zeigt ebenfalls den doppelten Umschlag, wie dieses, ja in gewisser Hinsicht in noch ausgeprägterem Maße. Einmal sind die optischen Verschiedenheiten der beiden roten Formen noch größer, und sodann überdecken sich die beiden Umschläge weniger, so daß das ganze Bild der Erscheinung einfacher und übersichtlicher wird. Man kann, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, den 1. Umschlag bei Stufe 4 als abgeschlossen ansehen und an diese Stelle zugleich den Beginn des 2. Umschlages verlegen. Wie weit das richtig ist, werden wir weiter unten noch sehen.

Im übrigen spricht die Figur 15 für sich selbst, so daß es genügt, auf die beim o-Methylrot gegebenen Erörterungen, die hier grundsätzlich ebenfalls Geltung haben, hinzuweisen. Folgendes sind die optischen Konstanten:

Maximum d. unt. Grenzk. (Gelb): $\lambda = 449\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}285 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
„ „ mittl. „ (Rot I): $\lambda = 522\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}475 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
„ „ oberen „ (Rot II): $\lambda = 512\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}39 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
1. isosbest. Punkt (Gelb-Rot I): $\lambda_i = 475\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}213 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
2. (Gelb-Rot II): $\lambda_i = 473\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}22 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
3. (Rot I-Rot II): $\lambda_i = 440\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}055 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
4. (Rot I-Rot II): $\lambda_i = 485\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}275 \cdot 10^5$ cm²/m Mol.

Die hypsochrome Verschiebung beträgt im absteigenden Kurvenaste rund 15 $m\mu$; infolge der starken Erniedrigung des Maximums kommt es auf dem ansteigenden Aste zum Schnitt der Kurven, was eine Störung des Bildes der spektralen Verschiebung an dieser Stelle bedingt.

Die Berechnung der Halbwertstufen ist einfach. Die Daten sind:

p_H		a (Mittel)	„Gewicht“	$p_{H(1/2)}$
1. Umschlag	5,00	0,742	0,6	5,46
	6,00	0,217	0,6	5,44
2. Umschlag	2,00	0,802	0,4	2,61
	3,00	0,187	0,4	2,36

Als Mittelwerte ergeben sich:

1. $p_{H(1/2)} = 5{,}45$.
2. $p_{H(1/2)} = 2{,}5$.

Hieraus läßt sich ableiten, daß das obere Ende des 1. Umschlages bei Stufe 3,45 zu suchen ist und das untere Ende des 2. Umschlages bei

Digitized by Google

Stufe 4,5. In der Mitte, bei Stufe 4,0, würden neben etwa 93,5 % Rot I gleichzeitig etwa 3½ % Gelb und etwa 3 % Rot II vorhanden sein. Der Fehler, den die oben eingeführte Annahme über die gegenseitige Lage der beiden Umschläge bedingt, ist also unerheblich. Infolge der geringen Überdeckung umfaßt das gesamte Umschlagsintervall nur 5,45 — 2,5 + 2,0 + 2,0 = rund 7 Säurestufen statt der bei zwei ohne Überdeckung unmittelbar aneinander anschließenden Einzelumschlägen zu erwartenden 8 Säurestufen.

Äthylrot ist eine beträchtlich stärkere Base als Methylrot und als Säure etwas schwächer als dieses.

Bei den vorstehend behandelten Farbstoffen ist verschiedentlich der Einfluß der Einführung von Methylgruppen in die Amidogruppe beobachtet und erörtert worden. Die Untersuchung der nachfolgend beschriebenen Stoffe verfolgte das Ziel, einen Einblick in die Verteilung der chromogenen Valenzstellen zu gewinnen, indem die einzelnen Valenzstellen des der Chinoid-Umlagerung unterliegenden Benzolkernes durch Substitution „abgetastet" wurden. Hierzu diente vorläufig lediglich Kernsubstitution durch Methylgruppen. Es wurden also verschiedene Toluidin- und Xylidinderivate untersucht.

4-Amido-2-methyl-azobenzol-4′-sulfosäure (m-Toluidinorange): Tabelle 19 und Figur 16

Das optische Verhalten dieses Indikators ist sehr ähnlich dem der methylfreien Verbindung, was Farbtüchtigkeit und Gestalt der Absorptionskurven der beiden Grenzzustände betrifft. Man erkennt das ohne weiteres bei der Vergleichung der Figuren 16 und 2, wenn man die Verschiedenheit der Ordinatenmaßstäbe berücksichtigt. Hier wie dort besitzt die untere Grenzkurve (Isobathme für Stufe 6,0 in Fig. 16, für Stufe 13,0 in Figur 2) kein Maximum im sichtbaren Gebiete, in beiden Fällen ist auch die Farbtüchtigkeit der „sauren" Form nur mäßig groß, und in beiden liegt das Maximum ihrer Absorption nahezu an der gleichen Stelle des Spektrums; in beiden Fällen existieren ferner obere anomale Isobathmen. Obere Grenzkurve ist beim Anilinorange die Isobathme für Stufe 1,0, beim Toluidinorange diejenige für Stufe 2,0. Bei letzterem gehen auch die anomalen Isobathmen durch den isosbestischen Punkt.

Dagegen zeigt das m-Toluidinorange eine Eigentümlichkeit, die wir bisher bei keinem anderen Azo-Indikator beobachtet haben, nämlich das Vorhandensein unterer anomaler Isobathmen. Grenzkurve ist, wie bereits erwähnt, die Isobathme für die Stufe 6,0; die tieferen Isobathmen (in der Figur 16 gestrichelt eingetragen) rücken dann nach oben aus dem isosbestischen Punkte heraus, d. h. in stärker alkalischen Lösungen wird die gelbe

Digitized by Google

Form immer farbtüchtiger. Eine Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung kann vorläufig nicht gegeben werden; es ist zunächst das noch zu untersuchende Verhalten im Ultraviolett abzuwarten.

Optische Konstanten:

Maximum der oberen Grenzkurve: $\lambda = 483\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}17 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
isosbestischer Punkt .....: $\lambda_i = 442\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}088 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$.

Halbwertstufe:

p_H	α (Mittel)	„Gewicht"	$p_{H(1/2)}$
3,00	0,751	0,6	3,48
4,00	0,282	0,6	3,59

Mittelwert ist $p_{H(1/2)} = 3{,}54$.

4-Amido-5-methyl-azobenzol-4'-sulfosäure (o-Toluidinorange): Tabelle 18

Das optische Verhalten dieses Farbstoffs ist — von belanglosen Einzelheiten abgesehen — demjenigen des m-Derivates so ähnlich, daß auf eine graphische Darstellung verzichtet werden konnte. Das wichtigste gemeinsame Kennzeichen beider Toluidinabkömmlinge ist das Auftreten der unteren anomalen Isobathmen.

Optische Konstanten:

Maxim. d. ob. Grenzkurve (Stufe 1,04): $\lambda = 491\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}155 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$
isosbestischer Punkt .....: $\lambda_i = 457\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}100 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$.

Zum Unterschiede vom m-Isomeren gehen beim o-Toluidinorange auch die oberen anomalen Isobathmen nicht durch den isosbestischen Punkt.

Untere Grenzkurve ist die Isobathme für Stufe 6,0.

Halbwertstufe:

p_H	α (Mittel)	„Gewicht"	$p_{H(1/2)}$
2,02	0,878	0,4	2,88
2,20	0,830	0,4	2,89
3,00	0,410	1,0	2,84
4,00	0,050	0,2	2,72

Mittelwert: $p_{H(1/2)} = 2{,}85$.

Digitized by Google

In der Stärke seiner basischen Funktion unterscheidet sich also das o-Toluidinorange sehr bedeutend von seinem Isomeren: es ist als Base nur $^1/_5$ so stark wie dieses. Es zeigt sich hier mithin in der Basenstärke bei den Ampholyten (bei 19°), nämlich:

m-Toluidinorange	Anilinorange	o-Toluidinorange
$p_{H(1/2)} = 3{,}54$	$p_{H(1/2)} = 2{,}87$	$p_{H(1/2)} = 2{,}85$
$K_b = 2{,}75 \cdot 10^{-11}$	$K_b = 0{,}59 \cdot 10^{-11}$	$K_b = 0{,}56 \cdot 10^{-11}$,

dieselbe Reihenfolge wie bei den entsprechenden Basen (bei 25°)[1]):

m-Toluidin	Anilin	o-Toluidin
$K_b = 6 \cdot 10^{-10}$	$K_b = 4{,}6 \cdot 10^{-10}$	$K_b = 3{,}3 \cdot 10^{-10}$,

allerdings in ganz anderer Abstufung.

4-Amido-2,5-dimethyl-azobenzol-4'-sulfosäure (p-Xylidinorange): Tabelle 21 und Figur 17

Ein ganz anderes Bild als das der Toluidinderivate zeigt das optische Verhalten der entsprechenden Xylidinabkömmlinge, von denen das eine, das p-Xylidinorange, gewissermaßen eine Kombination von o-Toluidinorange und m-Toluidinorange ist, während das vic. m-Xylidinorange zwei zur Amidogruppe orthoständige Methylgruppen enthält. Merkwürdigerweise zeigen die beiden Xylidinderivate untereinander sehr ähnliches optisches Verhalten, unterscheiden sich aber sehr stark von den Toluidinderivaten, das vic. m-Xylidinorange auch von dem ihm konstitutiv sehr nahe stehenden o-Toluidinorange nicht minder als das letzterem weniger verwandte p-Xylidinorange.

Wie die Figur 17 zeigt (für das m-Derivat wird kein besonderes Diagramm gegeben), fehlen hier die unteren anomalen Isobathmen ganz, und von den oberen sind gerade noch Andeutungen vorhanden. Die Farbtüchtigkeit beider Formen, namentlich der „sauren", ist wesentlich erhöht. Man würde jedenfalls niemals auf die Vermutung kommen, daß so verschieden aussehende Isobathmenbilder zu so nahe miteinander verwandten Verbindungen gehören.

Optische Konstanten:

Maximum der unteren Grenzkurve (Stufe 13): fehlt im sichtbaren Gebiete
Maxim. d. ober. Grenzkurve (Stufe 1,0): $\lambda = 490\,m\mu$; $\varepsilon = 0{,}40 \cdot 10^5$ cm²/m Mol
isosbestischer Punkt .....: $\lambda_i = 439\,m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}14 \cdot 10^5$ cm²/m Mol.

[1]) H. Lundén, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. 14, p. 1 (1909).

Digitized by Google

Halbwertstufe:

p_H	α (Mittel)	„Gewicht“	$p_{H(1/2)}$
3,00	0,799	0,6	3,60
3,10	0,699	0,8	3,47
3,60	0,504	1,0	3,61

Mittelwert: $p_{H(1/2)} = 3{,}56$.

4-Amido-3,5-dimethyl-azobenzol-4′-sulfosäure (vic. m-Xylidinorange): Tabelle 20

Bei der großen Ähnlichkeit des optischen Verhaltens mit dem des p-Isomeren genügt es, die interessierenden Zahlenwerte hier aufzuführen.

Optische Konstanten:

Maximum der unteren Grenzkurve (Stufe 6 bis 13,7):
fehlt im sichtbaren Gebiet

Maximum der oberen Grenzkurve (Stufe 1,0):
$\lambda = 500\ m\mu$; $\varepsilon = 0{,}43 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$

isosbestischer Punkt.....: $\lambda_i = 445\ m\mu$; $\varepsilon_i = 0{,}15 \cdot 10^5\ cm^2/m\,Mol$.

Halbwertstufe:

p_H	α (Mittel)	„Gewicht“	$p_{H(1/2)}$
2,02	0,878	0,4	2,88
2,85	0,507	1,0	2,86
3,00	0,417	1,0	2,85
3,10	0,384	0,8	2,89
4,00	0,084	0,2	2,96

Mittelwert: $p_{H(1/2)} = 2{,}87$.

Es zeigt sich also die unerwartete Erscheinung, daß der Eintritt der zweiten Methylgruppe in o-Stellung zum NH_2 auf den Basencharakter der bereits einmal methylierten Ampholyten gar keine Wirkung mehr ausübt:

m-Toluidinorange ..... $p_{H(1/2)} = 3{,}54$
p-Xylidinorange ..... $p_{H(1/2)} = 3{,}56$ (+ o-Methyl)
o-Toluidinorange ..... $p_{H(1/2)} = 2{,}85$
vic. m-Xylidinorange ..... $p_{H(1/2)} = 2{,}87$ (+ o-Methyl).

Digitized by Google

Anderseits wirkt eine Methylgruppe, wenn sie in m-Stellung zur Amidogruppe eintritt, verfünffachend auf die Basenstärke, gleichgültig, ob der Ampholyt vorher bereits einfach o-methyliert ist oder nicht:

o-Toluidinorange → p-Xylidinorange
Anilinorange → m-Toluidinorange[1]).

Nach dem optischen Verhalten der vier methylierten Anilinorange-Derivate scheint es, daß die bilaterale Einführung von Methylgruppen in den amidierten Benzolkern von besonderer optischer Wirkung ist, während die Stellen, an denen Mono- oder Disubstitution sonst erfolgt, relativ bedeutungslos erscheinen. Leider war es bisher nicht möglich, diesen für die Auffassung der chinoiden Konstitution als Farbträger vielleicht bedeutungsvollen Schluß durch Untersuchungen an dem sym. m-Xylidinorange und dem vic. o-Xylidinorange zu prüfen.

d) Übersicht

Um ein anschauliches Bild von den Beziehungen zwischen der Konstitution der untersuchten Stoffe einerseits und ihrem optischen Verhalten sowie ihrer in der Halbwertstufe sich ausdrückenden Elektrolytnatur anderseits zu vermitteln, möge nun in der Tabelle 30 eine Zusammenstellung der charakteristischen optischen Konstanten, der Halbwertstufen und sonstiger Angaben folgen, die für die Kennzeichnung der einzelnen Azo-Indikatoren wichtig sind.

Bei den Angaben über anomale Isobathmen bedeutet Einklammerung, daß nur geringe Neigung zu ihrer Ausbildung besteht.

Unter K_B sind die eigentlichen Basenkonstanten im Sinne der Ausführungen von N. Bjerrum[2]) aufgeführt. Die Säurenkonstanten K_S lassen sich natürlich nur bei solchen Indikatoren angeben, die einen doppelten Umschlag zeigen, also nur bei Methylrot und Äthylrot. Sie sind hier gemäß unseren früheren Erörterungen über diesen Gegenstand definiert durch die Beziehung $K_S = \text{Num}\,[-p_{H(1/2)}]$, wenn $p_{H(1/2)}$ die Halbwertstufe des 2. Umschlags bedeutet. K_B anderseits ergibt sich aus der Halbwertstufe des 1. (oder bei den übrigen Indikatoren des einzigen) Umschlags mit Hilfe der Beziehung $K_B = \frac{K_w}{\text{Num}\,[-p_{H(1/2)}]} = \text{Num}\,[-14{,}10 + p_{H(1/2)}]$, wenn K_w die Wasserkonstante (bei 19° $K_w = 10^{-14{,}10}$) und $p_{H(1/2)}$ die Halbwertstufe des in Rede stehenden Umschlages ist.

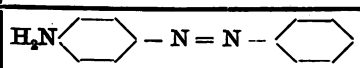
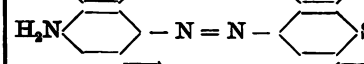
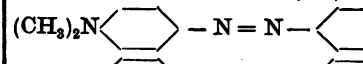
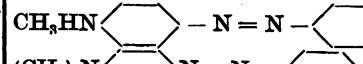
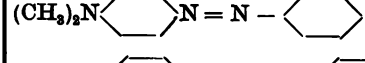
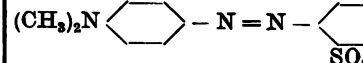
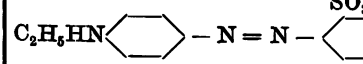
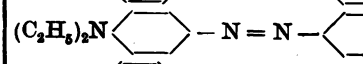
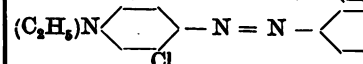
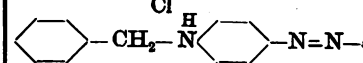
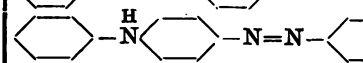
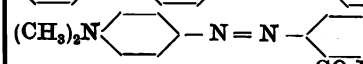
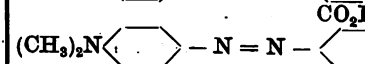
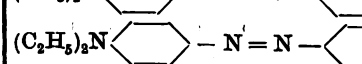
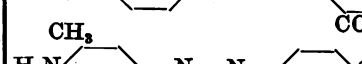
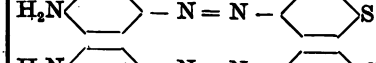
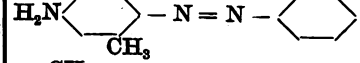
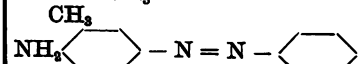
(Fortsetzung Seite 78.)

[1]) Bei den freien Aminen lassen sich in dieser Hinsicht mangels geeigneter Zahlenwerte keine Regeln aufstellen.

[2]) ZS. f. phys. Ch., Bd. 104, p. 147 (1923).

Digitized by Google

Tabelle 30 **Eigenschaften der**

Nr. [1]	Formel	Maximum der unteren G.-K. λ (m μ)	Maximum der unteren G.-K. ε (ha/Mol)	Maximum der oberen G.-K. λ (m μ)	Maximum der oberen G.-K. ε (ha/Mol)
1		—	—	490	0,086
2		—	—	485	0,146
3		450	0,21	508	0,355
4		454	0,23	500	0,495
5		472	0,29	506	0,510
6		435	0,19	510	0,26
7		442	0,24	498	0,41
8		470	0,37	510	0,20
11		470	0,325	510	0,335
9		440	0,255	506	0,58
10		456	0,27	527	0,68
12		447	0,208	I. 530 II. 517	0,533 0,525
13		463	0,28	512	0,54
14		449	0,285	I. 522 II. 512	0,475 0,39
15		—	—	491	0,155
16		—	—	483	0,17
17		—	—	500	0,43
18		—	—	490	0,40

[1]) Die Numerierung stimmt mit derjenigen der Tabelle 1 überein.

Digitized by Google

Azo-Indikatoren Tabelle 30

Isosbestischer Punkt λ_i (m μ)	Isosbestischer Punkt ε_i (ha/Mol)	Anomale Isobathmen	$pH(^1/_2)$	K_S	K_B	Nr.
460	0,054	obere	2,93	—	$6{,}8 \cdot 10^{-12}$	1
458	0,10	obere	2,87	—	$5{,}9 \cdot 10^{-12}$	2
420	0,185	obere	3,31	—	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	3
454	0,23	(obere)	3,18	—	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$	4
472	0,29	(obere)	3,40	$1{,}0\ (\frac{L}{25°})^2)$	$2{,}0 \cdot 10^{-11}$ $3{,}0 \cdot 10^{-11}\ (\frac{L}{25°})$	5
467	0,15	obere	3,47	$0{,}5\ (\frac{L}{25°})$	$2{,}3 \cdot 10^{-11}$ $4{,}5 \cdot 10^{-11}\ (\frac{L}{25°})$	6
460	0,225	obere	3,32	—	$1{,}7 \cdot 10^{-11}$	7
510	0,20	obere	4,20	—	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	8
490	0,29	obere	3,08	—	$9{,}6 \cdot 10^{-12}$	11
455	0,24	—	2,67	—	$3{,}7 \cdot 10^{-12}$	9
468	0,25	—	1,57	—	$3{,}0 \cdot 10^{-13}$	10
1. 465 4. 521	0,170 0,524	—	I. 4,92 II. 2,33	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$ $3{,}3 \cdot 10^{-3}\ (\frac{L}{20°})$	$6{,}6 \cdot 10^{-10}$ $7{,}1 \cdot 10^{-10}\ (\frac{L}{20°})$	12
465	0,27	?	?	$8{,}3 \cdot 10^{-3}\ (\frac{L}{25°})$	$8{,}5 \cdot 10^{-10}\ (\frac{L}{25°})$	13
1. 475 4. 485	0,213 0,275	—	I. 5,45 II. 2,5	$3 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$	14
457	0,100	obere untere	2,85	—	$5{,}6 \cdot 10^{-12}$	15
442	0,088	obere untere	3,54	—	$2{,}8 \cdot 10^{-11}$	16
445	0,15	(obere)	2,87	—	$5{,}9 \cdot 10^{-12}$	17
439	0,14	(obere)	3,56	—	$2{,}9 \cdot 10^{-11}$	18

[2]) Die mit (L) versehenen, aus Löslichkeitsbestimmungen abgeleiteten K-Werte gelten für die darunter vermerkte Temperatur, alle übrigen Werte für 19°.

Digitized by Google

Bei den Indikatoren mit mehreren isosbestischen Punkten entspricht nur der 1. dem isosbestischen Punkte der übrigen Indikatoren; der andere neben diesem aufgeführte (4. bei Nr. 12 und 14) ist ein Ergebnis der Parallelverschiebung beim zweiten Umschlage.

e) Folgerungen

α) Optisches Verhalten

Es ist unverkennbar, daß die Konstitution der Azo-Indikatoren auf ihr optisches Verhalten von grundlegendem Einflusse ist.

Bei der Absorption der gelben Formen zeigt sich z. B. eine variochrome Einwirkung, die an der folgenden Reihe der λ-Werte für das Absorptionsmaximum zu erkennen ist.

			p′-Sulfosäure				
p-Substituent	—	CH_3	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	C_6H_5	$(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2$
λ_{max} (mμ) ..	<400?	454	442	440	456	472	470
			o′-Sulfosäure				
p-Substituent	—	—	—	—	—	$(CH_3)_2$	—
λ_{max} (mμ) ..	—	—	—	—	—	435	—
			p′-Carbonsäure				
p-Substituent	—	—	—	—	—	$(CH_3)_2$	—
λ_{max} (mμ) ..	—	—	—	—	—	463	—
			o′-Carbonsäure				
p-Substituent	—	—	—	—	—	$(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2$
λ_{max} (mμ) ..	—	—	—	—	—	447	449

Die hier zum Ausdruck kommende Gesetzmäßigkeit in dem Zusammenhange zwischen Konstitution und Farbtiefe (Lage des Absorptionsmaximums — oder Absorptionsschwerpunktes — im Spektrum) besteht also darin, daß Monoalkylsubstitution an sich stark bathochrom wirkt, jedoch um so weniger, je schwerer das Radikal ist. Beim Benzylderivat macht sich bereits ein entgegengesetzt gerichteter Einfluß des Aryls bemerkbar, der beim Phenylderivat rein in die Erscheinung tritt. Disubstitution äußert, soweit das spärliche Material einen Schluß gestattet, zunächst gegenüber der Monosubstitution erhöht bathochrome Wirkung, bei nur geringem und nicht einheitlichem Einfluß der Schwere des Substituenten.

o′-Derivate weisen deutlich Hypsochromie auf gegenüber den entsprechenden p′-Derivaten.

Was die Farbtüchtigkeit (Größe von ε) der gelben Formen betrifft, so wirkt Monoalkyl-Substitution nur wenig unterschiedlich:

Digitized by Google

Substituent	CH_3	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	C_6H_5
ε_{max} (ha/Mol)	0,23	0,24	0,26	0,27

Disubstitution läßt die Farbtüchtigkeit dagegen beträchtlich ansteigen:

Substituent	$(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2$
ε_{max} (ha/Mol)	0,29	0,37

o′-Derivate sind weniger farbtüchtig als p′-Derivate, wie an zwei Paaren dimethylierter Verbindungen zu sehen ist:

	Sulfosäuren:	Carbonsäuren:
p′-Derivat	$\varepsilon_{max} = 0{,}29$ ha/Mol	$\varepsilon_{max} = 0{,}28$ ha/Mol
o′-Derivat	$\varepsilon_{max} = 0{,}19$ ha/Mol	$\varepsilon_{max} = 0{,}21$ ha/Mol.

Die Farbtiefe und die Farbtüchtigkeit der roten Formen zeigt einen Zusammenhang mit der Konstitution, der durch folgende Zusammenstellungen veranschaulicht wird.

1. Farbtiefe

Stoff	p-Substituent		
	—	$(CH_3)_2$	
Base	490	508	λ_{max} (mμ)
p′-Sulfosäure	485	506	
o′-Sulfosäure	—	510	
p′-Carbonsäure	—	512	
o′-Carbonsäure	—	522	

p′-Sulfosäure

p-Substituent	—	CH_3	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	C_6H_5	$(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2$
λ_{max} (mμ) ..	485	500	506	506	527	506	510

o′-Sulfosäure

p-Substituent	—	—	—	—	—	$(CH_3)_2$	—
λ_{max} (mμ) ..	—	—	—	—	—	510	—

p′-Carbonsäure

p-Substituent	—	—	—	—	—	$(CH_3)_2$	—
λ_{max} (mμ) ..	—	—	—	—	—	512	—

o′-Carbonsäure

p-Substituent	—	—	—	—	—	$(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2$
λ_{max} (mμ) ..	—	—	—	—	—	530(517)	522(512)

Der Übergang von der freien Base zur p′-Sulfosäure wirkt also schwach hypsochrom, während sich in der Reihe p′-Sulfosäure → o′-Sulfosäure →

Digitized by Google

p′-Carbonsäure → o′-Carbonsäure eine deutliche bathochrome Wirkung offenbart.

p-Alkylsubstitution in den p′-Sulfosäuren verursacht Bathochromie, um so mehr, je schwerer der Substituent ist; jedoch wirkt Benzyl nur ebenso stark wie Äthyl, Phenyl dagegen auffallend stark. Die Wirkung einer Äthylgruppe ist hier derjenigen zweier Methylgruppen gleich, die zweite Äthylgruppe bringt eine weitere bathochrome Verschiebung. Die Carboxylgruppe äußert stärkere Wirkung als die Sulfogruppe, o′-ständige Gruppen sind p′-ständigen überlegen. Beim Dimethyl- und beim Diäthylderivat der o′-Carbonsäure besteht eine anomale Reihenfolge (letzteres zeigt die schwächere bathochrome Wirkung). Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf die Farbe des Kations, alle übrigen auf die der Zwitterionen.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der im umlagerungsfähigen Kern methylsubstituierten p′-Sulfosäuren.

	Methylsubstitution				
Substitutionsort	—	o	m	o + o	o + m
λ_{max} (mμ)	485	491	483	500	490

Es wirkt also m-Substitution fast gar nicht variochrom (höchstens ganz schwach hypsochrom), und zwar sowohl bei Einführung in die Stammsubstanz als auch bei einem bereits o-methylierten Produkt. Dagegen übt o-Methylierung eine entschieden bathochrome Wirkung aus, gleichgültig, ob der Ausgangsstoff methylfrei, o- oder m-methyliert ist.

2. Farbtüchtigkeit

Während sich in der Farbtiefe die Frequenz der Eigenschwingungen im Farbträger (im chromogenen Zentrum oder in den chromogenen Zentren) äußert, ist die Farbtüchtigkeit, dargestellt durch den Extinktionskoeffizienten, insbesondere im Maximum der Absorption, ein Maß für die Amplitude der genannten Schwingungen. Beide Größen zusammen bilden den zahlenmäßigen Inhalt der optischen Indikatoreigenschaften.

Für den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbtüchtigkeit in den roten Formen ergibt sich folgendes Bild:

Stoff	p-Substituent		
	—	$(CH_3)_2$	
Base	0,086	0,355	ε_{max} (ha/Mol)
p′-Sulfosäure	0,146	0,510	
o′-Sulfosäure.....	—	0,260	
p′-Carbonsäure	—	0,540	
o′-Carbonsäure	—	0,533 (525)	

Digitized by Google

p-Substituent:	—	CH_3	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	C_6H_5	$(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2$	
p′-Sulfosäure ..	0,146	0,495	0,410	0,580	0,680	0,510	0,200	ε_{max} (ha/Mol)
o′-Sulfosäure ...	—	—	—	—	—	0,260	—	
p′-Carbonsäure .	—	—	—	—	—	0,540	—	
o′-Carbonsäure .	—	—	—	—	—	0,533	0,475	
						(0,525)	(0,390)	

Methylsubstitution :	—	o	m	o + o	o + m	
p′-Sulfosäure	0,146	0,155	0,17	0,43	0,40	ε_{max} (ha/Mol)

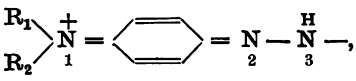
Bei gleichem Restbestandteil der Molekel ist also die p′-Sulfosäure wesentlich farbtüchtiger als die freie Base, die o′-Sulfosäure dagegen weniger farbtüchtig. Die isomeren Carbonsäuren übertreffen die entsprechenden Sulfosäuren; in besonders hohem Grade tut dies die o′-Verbindung.

Bei der Einführung eines Substituenten in die p-Amidogruppe der p′-Sulfosäure zeigt sich eine Erhöhung der Farbtüchtigkeit in der Reihe $C_2H_5 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5$.

Die Wirkung der Äthylgruppe ist außergewöhnlich schwach; ihre doppelte Einführung wirkt sogar noch schwächer als die Monosubstitution. Auch bei der o′-Carbonsäure zeigt sich eine ähnliche Anomalie.

Einmalige Methylsubstitution im umlagerungsfähigen Benzolkern der p′-Sulfosäure ist praktisch wirkungslos. Die zweite Methylgruppe bringt einen vom Orte ihrer Einführung nahezu unabhängigen Effekt hervor.

Die Deutung der im vorstehenden zusammengestellten Einflüsse ist natürlich nur auf dem Boden einer allgemeinen Theorie des Zusammenhanges zwischen Farbe und Valenzbetätigung möglich. Hier existieren aber erst die Uranfänge eines theoretischen Systems. Man wird wohl in unserem besonderen Falle nicht fehlgehen in der Vermutung, daß die Frequenzänderungen verursachende Änderung des intramolekularen „Spannungszustandes“ bei Derivaten von chinoidem Typus, also mit der Atomverkettung



vornehmlich auf einer Valenzbeanspruchung gegenüber dem Stickstoffatom 1 beruhen, der dieses wegen seiner fünffachen Absättigung nur unter Beeinflussung der Doppelbindung zum chinoiden Benzolkern entsprechen kann. Demgegenüber sollte eine Beanspruchung des Stickstoffatoms 2 relativ unwirksam sein, weil hier noch freie Valenzen verfügbar sind. In

Digitized by Google

der Tat spricht die hinsichtlich der Frequenz vorhandene Unwirksamkeit des Eintrittes von Chlor oder Methyl in m-Stellung zum Amidostickstoff und anderseits die Wirksamkeit der Einführung von ein oder zwei Methylgruppen in o-Stellung zu demselben Stickstoffatom, endlich die weitgehende Abhängigkeit der roten Farbe von der Natur der Substituenten R_1 und R_2 für die Brauchbarkeit einer solchen Vorstellung. Auch die recht weitgehende Unabhängigkeit der „roten" Farbe von Substitutionsvorgängen in dem Benzolkern jenseits des Stickstoffatoms 3 (soweit hierfür bisher Material vorliegt) läßt sich in gleichem Sinne verwerten. Es wird, kurz gesagt, eine Valenzfeldstörung bei $\overset{1}{N}$ auf den chromogenen Komplex $= \langle\!\bigcirc\!\rangle =$ übergreifen müssen, eine solche Störung bei $\overset{2}{N}$ und noch mehr bei $\overset{3}{N}$ dagegen praktisch wirkungslos bleiben.

Die Grundlage, auf der diese Vorstellung ruht, ist allerdings noch sehr schmal und bedarf einer wesentlichen Verbreiterung zur Prüfung der angedeuteten Arbeitshypothese.

Noch weniger einfach ist eine plausible Deutung der gefundenen Beziehungen zwischen Frequenz und Konstitution bei den azoid gebauten gelben Derivaten. Hier ist vor allen Dingen eine Erweiterung unserer Kenntnisse erforderlich.

Über das Wesen der Beeinflussung der Amplituden (ε_{max}) durch den Molekelbau läßt sich wohl zurzeit noch keine einigermaßen sichere Vermutung äußern. Weitere Erfahrungen müssen abgewartet, das Gesamtbild muß durch Messungen im Ultraviolett ergänzt werden.

β) Elektrolytnatur

Etwas einfacher als auf optischem liegen die Verhältnisse auf elektrochemischem Gebiete. Es handelt sich hier namentlich um den Zusammenhang zwischen der Konstitution und der Stärke der untersuchten Indikatoren als Basen, einer Eigenschaft, die nach unseren Überlegungen von S. 54 für die Lage der Halbwertstufe des Umschlags[1]) verantwortlich zu machen ist. Die Basenkonstanten sind in der mit K_B bezeichneten Spalte der Tabelle 30 enthalten.

Es zeigt sich zunächst der vom Verhalten der aliphatischen und einzelner aromatischer Basen her bekannte Zusammenhang zwischen der Affinitätskonstante und der Art und Zahl der N-Substituenten. Einen Überblick gibt die folgende Zusammenstellung.

---

[1]) Bei Indikatoren mit doppeltem Umschlage handelt es sich dabei um den ersten Umschlag.

Digitized by Google

Werte für $K_B \times 10^{12}$

N-Substitution

Substituent:	—	CH_3	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	C_6H_5	$(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2$
Base	6,8	—	—	—	—	16	—
p'-Sulfosäure ..	5,9	12	17	3,7	0,3	20	130
o'-Sulfosäure ..	—	—	—	—	—	23	—
o'-Carbonsäure	—	—	—	—	—	660	2200

Methylsubstitution im Kern

Ort der Substitution:	—	o	m	o + o	o + m
p'-Sulfosäure	5,9	5,6	28	5,9	29

Leider ist unsere Kenntnis der Affinitätskonstanten organischer Basen noch zu lückenhaft, um eine allgemeine Vergleichung der vorstehend aufgeführten Werte mit den Basenkonstanten der entsprechenden freien Anilinderivate und der von ihnen abgeleiteten Ampholyte durchführen zu können. Immerhin lassen sich doch einige interessante Feststellungen machen.

In der Reihe der p'-Sulfosäuren wirkt die N-Substitution im wesentlichen im gleichen Sinne wie beim Ammoniak. Hier sind die entsprechenden Zahlen (10^5fach)[1])

	—	CH_3	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	C_6H_5	$(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2$
K_B...	1,8	50	56	2,4	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$	74	126

Abgesehen vom Benzylamin ist also die Reihenfolge dieselbe wie oben, freilich mit sehr abweichender Abstufung.

Eine vollständige Reihe der entsprechenden aromatischen Basen läßt sich nicht aufstellen. Es ist nur bekannt, daß Methylanilin eine Konstante von schätzungsweise[2]) $3 \cdot 10^{-9}$ besitzt gegen $4{,}6 \cdot 10^{-10}$ beim Anilin.

Was die Beziehungen zwischen freien Basen und Ampholyten betrifft, so deutet die Basenkonstante der p-Amidobenzol-sulfosäure[3]) mit $2{,}3 \cdot 10^{-11}$ auf eine merklich schwächende Wirkung der Sulfosäuregruppe hin (Konstante des Anilins $= 4{,}6 \cdot 10^{-10}$). Demgegenüber fällt es bei unserem Material auf, daß die p'-Sulfosäure fast dieselbe Basenkonstante hat wie die freie Indikatorbase; sie ist bei unsubstituierter NH_2-Gruppe ein wenig kleiner geworden, beim Dimethylderivat dagegen etwas größer. Hier ist auch kaum ein Unterschied zwischen p'- und o'-Sulfosäure zu bemerken.

---

[1]) Nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl.

[2]) Bei 60° $7{,}4 \cdot 10^{-9}$ (nach Landolt-Börnstein); daraus für 25° etwa $3 \cdot 10^{-9}$ geschätzt.

[3]) Nach N. Bjerrum (ZS. f. phys. Ch., Bd. 104, p. 164 [1923]).

Digitized by Google

Sehr merkwürdig ist angesichts dieser Sachlage die ausgesprochene Sonderstellung, welche die o′-Carbonsäuren einnehmen. Wir kommen darauf später noch zurück.

Sodann zeigen die Azo-Indikatoren überhaupt ungewöhnlich kleine Basenkonstanten, wie die Zusammenstellung

Amidoazobenzol[1])	Anilin
$K_B = 6{,}8 \cdot 10^{-12}$	$K_B = 4{,}6 \cdot 10^{-10}$
Amidoazobenzol-p′-sulfosäure	p-Aminobenzolsulfosäure
$K_B = 5{,}9 \cdot 10^{-12}$	$K_B = 2{,}3 \cdot 10^{-11}$

lehrt. Es liegt nahe, diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß die Salzbildung der Azoderivate zur Atomverkettung $\overset{R_1}{\underset{R_2}{\diagdown\!\!\diagup}}\!\overset{+}{N} = C_6H_4 =$ führt, in der die N-Base gewissermaßen doppelt aromatisch substituiert ist, was eine merkliche Schwächung bedingen könnte. Daß man aber in Wirklichkeit eine viel verwickeltere Sachlage vor sich hat, geht aus der Tatsache hervor, daß der Eintritt einer Sulfogruppe in p′- oder o′-Stellung keinen nennenswerten Einfluß auf die Basenstärke ausübt, dagegen die Einführung einer Carboxylgruppe in o′-Stellung die basische Natur in hohem Grade verstärkt. Daß derselbe unerwartete Einfluß sich auch beim Vorhandensein einer p′-ständigen Carboxylgruppe zeigt, werden wir mit Hilfe weiter unten zu erörternder Versuchsergebnisse feststellen können. Bei der großen Entfernung zwischen den Valenzstellen der basischen und der sauren Funktion ist eine gegenseitige Beeinflussung sowohl im Ampholyten selbst als auch in dessen Zwitterion im Sinne der Darlegungen von Bjerrum (l. c., p. 164) kaum möglich; das Verhalten der Sulfosäuren zeigt ja auch, daß eine solche Beeinflussung nicht erfolgt. Für die relativ sehr große Säurekonstante (K_S) der untersuchten o′-Carbonsäuren, für die eine anderweitige Erklärung nicht vorhanden ist, kann man vielleicht in dem Vorhandensein der benachbarten Imidgruppe (im chinoiden Derivat) eine plausible Grundlage finden. Freilich müßte dieser Einfluß in praktisch gleichem Umfange (nach weiter unten zu besprechenden Beobachtungen), auch eine p′-ständige Carboxylgruppe treffen, was nicht gerade wahrscheinlich ist; es ist dabei aber zu berücksichtigen, daß die Bestimmung von K_S in diesen Fällen keinen Anspruch auf völlige Exaktheit erhebt, so daß kleine Differenzen verloren gehen können.

Die im Kern methylsubstituierten p′-Sulfosäuren lassen erkennen, daß die Basenkonstante gegen o-Methylierung, auch doppelte, praktisch

[1]) Im Landolt-Börnstein (5. Aufl.) ist der aus Hydrolysemessungen abgeleitete Wert $9{,}5 \cdot 10^{-12}$ (bei 25°) aufgeführt.

Digitized by Google

unempfindlich ist, während m-Methylierung eine bedeutende Verstärkung bewirkt. Der Sinn der Unterschiede ist hier der gleiche wie bei den freien aromatischen Aminbasen:

	Anilin	o-Toluidin	m-Toluidin
K_B:	$4{,}6 \cdot 10^{-10}$	$3{,}3 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-10}$

wenn man von der geringen Abschwächung beim o-Toluidin absieht; in der Azoverbindung wirkt m-Methyl jedoch ungleich stärker als im aromatischen Amin.

5. Zur Theorie des Indikatorumschlages

Die Tatsache, daß wir durch optische Messungen Halbwertstufen ermitteln konnten, die, soweit das geprüft wurde, über das ganze Umschlagsgebiet hin praktisch konstant sind, beweist, daß das Verhalten der untersuchten Indikatoren in vollem Einklange mit der modifizierten Ostwaldschen Theorie steht. Bis auf wenige Ausnahmen erweisen sich dabei die Azo-Indikatoren als azidimetrisch einwertige Substanzen. An sich ist es gleichgültig, ob man den einzelnen Indikator als Säure oder als Base auffaßt; man kommt im Grunde zu dem gleichen Endergebnis. Aber nach unserer jetzigen Kenntnis des optischen Verhaltens und mit Rücksicht auf die chemische Natur der untersuchten Farbstoffe kann nicht der geringste Zweifel mehr herrschen, daß der Farbumschlag der Azo-Indikatoren von Gelb nach Rot (Orange) auf der Entfaltung ihrer basischen Funktion beruht. Im Falle der freien Indikatorbasen wird der Umschlag einfach durch die Entstehung des Kations (oder des zugehörigen ungespaltenen Salzes im Sinne der klassischen Theorie der Elektrolyte) verursacht, im Falle der Ampholyte dagegen durch die Bildung des Zwitterions, neben dem an sich auch noch inneres Salz auftreten kann. Daher ist die Halbwertstufe dieser Umschläge nicht als negativer Logarithmus der Affinitätskonstante einer Säure zu deuten, sondern in die entsprechende Basenstufe zu transformieren und dann dem negativen Logarithmus einer Basenkonstante gleichzusetzen. Wir haben mithin zu schreiben:

$$-\log K_w - p_{H(1/2)} = -\log K_B \text{ oder}$$
$$K_B = 10^{[\log K_w + p_{H(1/2)}]} = 10^{[-14{,}10 + p_{H(1/2)}]} \text{ (bei Zimmertemperatur).}$$

Diese K_B-Werte sind in der Tabelle 30 aufgeführt. Wir wollen den in Rede stehenden Umschlag der Azo-Indikatoren den primären nennen. Die optischen Messungen zeigen, daß die dafür gefundene Charakteristik die theoretisch zu erwartende Gestalt besitzt, d. h. daß die Gleichung gilt:

Digitized by Google

$$\log \frac{1-\alpha}{\alpha} = \Gamma_H - p_{H(1/2)} = \Delta \Gamma_H \text{ [1]}$$

$$\text{oder } 1-\alpha = \frac{\text{Num}\,\Delta p_H}{1+\text{Num}\,\Delta p_H},$$

wenn man mit α den in Salzform (bzw. Kation oder Zwitterion) übergeführten Bruchteil des Indikators bezeichnet. Die aus den optischen Messungen auf Grund der angenommenen Beziehung

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\text{Rot (Grenzgleichgewicht)}}{\text{Gelb (Grenzgleichgewicht)}}$$

errechneten α-Werte finden sich in den Tabellen 4 bis 27 eingetragen. Wie bereits an anderer Stelle angedeutet, kann man aus der ausreichenden Übereinstimmung der aus verschiedenen Paaren von α- und p_H-Werten berechneten Halbwertstufen auf die Zulässigkeit der obigen Annahme schließen.

Es sei allerdings an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die mit zunehmendem Abstande von der Halbwertstufe (wachsendem Absolutwerte von Δp_H) verschiedentlich beobachtete zunehmende Abweichung des berechneten Zahlenwertes für $p_{H(1/2)}$ — die uns zur Einführung verschiedener „Gewichte" der Einzelergebnisse veranlaßte — entschieden außerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode liegt. Es handelt sich also doch wohl um reelle Abweichungen, welche die Charakteristik gegenüber ihrer theoretischen Form zeigt. Wir sind aber der Meinung, daß es sich hier nicht um eine grundsätzliche Unzulänglichkeit der Theorie des Umschlags handelt, sondern vielmehr um Ionenwirkungen, die in das Gebiet der „Salzfehler" gehören, Wirkungen, auf die auch die Entstehung der anomalen Isobathmen, wenigstens zum Teil, zurückgeführt werden kann. Endgültige Aufklärung ist erst von der in Aussicht genommenen systematischen Untersuchung über die optische Bedeutung der Salzfehler zu erwarten.

Bei den freien Basen und bei den p′- oder o′-Sulfosäuren unter den Indikator-Ampholyten ist der primäre Umschlag der einzige, der beobachtet werden kann. Im Gegensatze dazu zeigen die o′-Carbonsäuren einen zweiten, den sekundären Umschlag. Seine Beobachtung und genauere Untersuchung wird durch den glücklichen Umstand ermöglicht, daß es sich hier um Übergänge zwischen zwei verschiedenen Arten von „Rot" handelt. Wäre diese Verschiedenheit nicht vorhanden, so könnte der sekundäre Umschlag nur in einer Fortsetzung des primären Umschlages über ein weiteres Stufenintervall, in dem die primäre Veränderung selbst längst zu

[1]) Siehe 6. Mitteilung, p. 168; dort wird für eine Indikatorbase β statt α benutzt.

Digitized by Google

Ende sein müßte, bestehen. Ob er dann überhaupt eintritt, hängt davon ab, ob der zugrundeliegende chemische Prozeß optische Wirkungen ausüben kann. Die Sachlage ist die folgende:

Der sekundäre Umschlag tritt nur bei gewissen Ampholyten ein, nämlich solchen, die eine relativ schwache Säurefunktion besitzen, und besteht ohne Zweifel in der Bildung des Ampholytkations aus dem Zwitterion (bzw. inneren Salz usw.). Wenn nun dieser Prozeß nicht von einer optisch wirksamen Änderung der Molekelstruktur begleitet ist (wie sie beim Methylrot vermutet wird — vgl. p. 67), wenn also Kation und Zwitterion optisch identisch sind, dann kann ein etwaiger sekundärer Umschlag nur in einer weiteren Verschiebung des Mengenverhältnisses $\frac{\text{Rot}}{\text{Gelb}}$ bestehen, und diese ist nur dann möglich, wenn nach Beendigung des primären Umschlages noch gelbe azoide Indikatorform neben der roten, chinoiden vorhanden ist. Der sekundäre Umschlag wäre aber auch dann nur denkbar unter der Voraussetzung, daß das Grenzgleichgewicht Rot $\rightleftarrows$ Gelb beim Kation eine andere Lage hat als beim Zwitterion (usw.), und zwar weiter nach Rot verschoben ist[1]). Es bleibt also beim Fehlen eines sekundären Umschlages ohne Strukturänderung in an sich dafür geeigneten Fällen die Frage zunächst offen, ob kein Zwitterion (usw.) in gelber Form zur Verfügung steht, oder ob die Grenzgleichgewichte (Rot $\rightleftarrows$ Gelb) bei Zwitterion und Kation praktisch identische Lage haben. Zu dieser Art von Fällen dürfte das p-Methylrot gehören, das allerdings wegen seiner Schwerlöslichkeit keine exakte Prüfung der Sachlage gestattet.

Daß bei Ampholyten von der Art der p′- und o′-Sulfosäuren überhaupt kein sekundärer Umschlag zu erwarten ist, ist bereits an anderer Stelle ausgeführt worden. Gerade nach der neueren Theorie der Elektrolyte ist hier die Entstehung des Ampholytkations unwahrscheinlich, weil die Gruppe RSO_3H unter allen Umständen praktisch völlig in RSO_3^- und H^+ dissoziiert sein muß. Mit dieser Vorstellung ist das Verhalten des o-Helianthins in vollem Einklange.

Nach dem Vorstehenden ist die Halbwertstufe eines sekundären Umschlages nicht als Maß für die Stärke einer zweiten, schwächeren basischen Funktion anzusehen, sondern als Maß für die Stärke einer relativ kräftigen sauren Funktion. Es gilt demnach hier die Beziehung

---

[1]) An sich wäre natürlich auch eine Verschiebung des Gleichgewichts beim Kation nach Gelb möglich. Dann könnte ein sekundärer Umschlag. der dem primären entgegengesetzt verlaufen würde, auch bei Indikatoren mit rein rotem Zwitterion eintreten. Für die Existenz derartiger Verhältnisse spricht aber keine unserer Beobachtungen.

Digitized by Google

$$\log \frac{1-\alpha}{\alpha} = p_H - p_{H(1/2)} = \Delta p_H$$

und $$p_{H(1/2)} = -\log K_S,$$

wenn α den in das Ampholytkation umgewandelten Bruchteil des Zwitterions (usw.) bedeutet. Daß das Umschlagsverhältnis hier mit seinem reziproken Wert $\left(\text{statt } \frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ auftritt, beruht darauf, daß das Kation die ungespaltene Ampholytsäure, das Zwitterion aber deren Anion darstellt.

Die hier in Frage kommenden α-Werte stehen unter der Bezeichnung α_2 (zum Unterschiede von den α-Werten des primären Umschlags, α_1) in den Tabellen 15 und 17 verzeichnet. Die zugehörigen K_S-Werte sind in der Tabelle 30 zu finden.

Gerade so, wie bei mehrwertigen Säuren und Basen die Produkte der primären, sekundären usw. Ionisationsvorgänge nebeneinander in merklicher Menge vorkommen können, wenn die einzelnen Ionisationskonstanten nicht verschieden genug sind, können sich auch die beiden Umschläge der azidimetrisch zweiwertigen Indikatoren überdecken. Wir haben diese Erscheinung beim Methylrot und Äthylrot bereits kennen gelernt. Daß die beiden „azidimetrischen Wertigkeitsstufen" hier verschiedenen polaren Charakters sind, nämlich die erste, dem primären Umschlage zugrunde liegende, elektropositiven Charakters (Basennatur), die zweite (sekundärer Umschlag) elektronegativen Charakters (Säurenatur), ändert an den numerischen Beziehungen nichts Wesentliches. Wir können geradezu hinsichtlich dieser Verhältnisse dieselben Überlegungen anstellen, die gelegentlich der Anwendung der „logarithmischen Methode" auf mehrwertige Elektrolyte erörtert worden sind[1]). Man gelangt so zu einer sehr einfachen Ableitung des isoelektrischen Punktes von Ampholyten. Dieser Punkt (p_{Hie}) ist bekanntlich diejenige Säurestufe, bei der die Konzentration des Ampholytanions die gleiche ist wie die des Ampholytkations.

Unter der Voraussetzung, daß neben den beiden Ionen nur noch das Zwitterion eine wesentliche Rolle spielt, ergibt sich die Vorstellung, daß Anion ($HOHR^-$) und Zwitterion ($\overset{+}{H}R^-$) zueinander im Verhältnis von ungespaltenem Anteil und Kation einer Base stehen, Kation ($\overset{+}{H}RH$) und Zwitterion anderseits im Verhältnis von ungespaltenem Anteil und Anion einer Säure. Führen wir für die Spaltungsgrade dieser Säure und dieser Base die Bezeichnungen α und β ein und nennen wir ihre Affinitätskonstanten K_S und K_B, so ergeben sich, wenn $p_{H(1/2)}$ die Halbwert-Säurestufe der Säure, $p_{OH(1/2)}$ die Halbwert-Basenstufe der Base ist, folgende Beziehungen:

[1]) Siehe 7. Mitteilung.

Digitized by Google

1) $$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_S}{H^\cdot} = \frac{K_S}{10^{-p_H}} = 10^{(p_H + \log K_S)} = 10^{(p_H - p_{H(1/s)})} = 10^{\Delta p_H}$$

2) $$\frac{\beta}{1-\beta} = \frac{K_B}{[OH']} = \frac{K_B}{10^{-p_{OH}}} = 10^{(p_{OH} + \log K_B)} = 10^{(p_{OH} - p_{OH(1/s)})} = 10^{\Delta p_{OH}}$$

3) $p_{OH} = -\log K_w - p_H$ (weil $K_w = [H^\cdot] \cdot [OH']$, also $\log K_w = \log [H^\cdot] + \log [OH'] = -p_H - p_{OH}$)

4) $\alpha = [\text{Zwitterion}] = \beta$

5) $$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\beta}{1-\beta} \text{ oder } \Delta p_H = \Delta p_{OH}$$

6) $$p_{Hie} - p_{H(1/s)} = -\log K_w - p_{Hie} - p_{OH(1/s)}$$
$$2\, p_{Hie} = -2 \log [H^\cdot]_e = -\log K_w + \log K_B - \log K_S$$
$$[H^\cdot]_{ie} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_S}{K_B}}.$$

Damit ist der Wert für $[H^\cdot]$ im isoelektrischen Punkte ($[H^\cdot]_{ie} = 10^{-p_{Hie}}$) bestimmt.

Noch einfacher ist die Formulierung

7) $$p_{H_{ie}} = \tfrac{1}{2}\,(p_{H(1/s)} + 14{,}10 - p_{OH(1/s)})$$
$$= \tfrac{1}{2}\,(p_{H(1/s)_1} + p_{H(1/s)_2}),$$

wenn $p_{H(1/s)_1}$ die Halbwertstufe des primären, $p_{H(1/s)_2}$ die Halbwertstufe (Säurestufe!) des sekundären Umschlags bedeutet. Sie drückt aus, daß der isoelektrische Punkt einfach in der Mitte zwischen den beiden Halbwertstufen liegt[1]).

Für o-Methylrot ergibt sich demnach der isoelektrische Punkt zu

$$p_{H_{ie}} = \frac{4{,}92 + 2{,}33}{2} = 3{,}63,$$

für Äthylrot zu

$$p_{H_{ie}} = \frac{5{,}45 + 2{,}5}{2} = 4{,}0.$$

Wir werden weiter unten sehen, wie weit sich mit Hilfe anderer Methoden dieses Ergebnis bestätigen läßt. Somit bietet sich die Möglichkeit, durch Ermittlung des isoelektrischen Punktes (aus dem Löslichkeitsminimum[2])) eines Indikator-Ampholyten auch in solchen Fällen die Halbwertstufe des „sekundären Umschlags" und damit die Affinitätskonstante der Säurefunktion zu finden, in denen von einem Farbumschlag wegen optischer

[1]) Analogon zum „klassischen" Fall der Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren, vgl. 7. Mitteilung, p. 8.

[2]) Siehe L. Michaelis, Die Wasserstoffionen-Konzentration (2. Aufl.), p. 59.

Digitized by Google

Unwirksamkeit der Kationbildung nicht gesprochen werden kann. Wir werden weiter unten beim p-Methylrot davon Gebrauch machen. Als Rechengröße ergibt sich auf diesem Wege auch ein K_S-Wert bei Ampholyten mit ausgesprochen starker Säurefunktion, wie bei den p'-Sulfosäuren. Auch diese Anwendung werden wir später (beim Helianthin) kennen lernen.

Es sei übrigens schon hier betont, daß man mit Hilfe der oben gegebenen Ableitung zu demselben Werte für den isoelektrischen Punkt gelangt, wie auf dem von Michaelis[1]) beschrittenen Wege. Nach diesem ist die Halbwertstufe des primären Umschlags im Sinne der älteren Theorie der Ampholyte (die auf das Zwitterion als vermeintlich untergeordneten Gleichgewichtsbestandteil keine Rücksicht nimmt) gleich dem negativ genommenen Logarithmus der Säurekonstante (K_a)

$$p_{H(^1/_2)_1} = -\log K_a ,$$

dementsprechend die Halbwertstufe des sekundären Umschlags durch die Gleichung

$$p_{H(^1/_2)_2} = -\log K_b$$

mit der Basenkonstante (K_b) verknüpft. Hieraus ergibt sich

$$[H^\cdot]_{ie} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$$

oder $$p_{Hie} = -\tfrac{1}{2}(\log K_w + \log K_a - \log K_b).$$

Im Falle des o-Methylrot erhalten wir mithin, da

$$K_a = 10^{-4,92}, \quad K_b = 10^{(-14,10+2,33)} = 10^{-11,77}$$

zu setzen ist,

$$p_{Hie} = -\tfrac{1}{2}(-14,10 - 4,92 + 11,77) = 3,63,$$

also ein mit dem unserigen identisches Ergebnis.

Dieses Resultat erklärt sich sehr einfach aus dem Zusammenhange zwischen K_a und K_B einerseits sowie K_b und K_S anderseits, den N. Bjerrum[2]) aufgedeckt hat. Es gilt nämlich

$$K_a = \frac{K_w}{K_B} \text{ und } K_b = \frac{K_w}{K_S},$$

woraus die obige Identität resultiert.

Bjerrum diskutiert (l. c., p. 160 u. f.) ferner die Frage nach dem Mengenverhältnis, in dem die beiden möglichen elektrisch neutralen Formen eines Ampholyten, H_2NRH und $H_3\overset{+}{N}R\overset{-}{}$ (wenn man von der hydratisierten Form HOH_3NRH absieht) nebeneinander vermutlich vorkommen. Er gelangt dabei zu dem Ergebnis, daß sich eine Entscheidung dieser Frage

[1]) Ebenda, p. 57.

[2]) ZS. f. phys. Ch., Bd. 104, p. 151 (1923).

Digitized by Google

bei amphoteren Indikatoren auf optischem Wege herbeiführen läßt. Dieser Schluß ist nicht zwingend, er unterliegt wenigstens gewissen Einschränkungen.

Wir müssen, um die Sachlage zu klären, etwas näher auf die möglichen Indikatorformen und ihre mutmaßlichen Gleichgewichte eingehen.

Wir wollen als geeigneten Typus eines Ampholyten das p-Methylrot wählen und haben dann folgende Derivate einerseits der gelben (azoiden) anderseits der roten (chinoiden) Reihe in Betracht zu ziehen:

(Siehe Formeltafel S. 92)

Wir wollen, um kurze Symbole zu erhalten, die einzelnen Formen einfach mit ihren römischen Ziffern bezeichnen und durch einen Index (a oder c) als azoid oder chinoid kennzeichnen. Wir erhalten dann folgende Gruppen von Gleichgewichten:

1. Umlagerungsgleichgewichte

a) $I_a \rightleftarrows I_c$ b) $III_a \rightleftarrows III_c$ c) $V_a \rightleftarrows V_c$ d) $VI_a \rightleftarrows VI_c$
e) $VII_a \rightleftarrows VII_c$ f) $VI_a \rightleftarrows VII_a$ g) $VI_c \rightleftarrows VII_c$.

2. Hydratationsgleichgewichte

a) $II_a + H_2O \rightleftarrows I_a$ b) $IV_a + H_2O \rightleftarrows III_a$
c) $VI_a + H_2O \rightleftarrows I_a$ d) $VI_c + H_2O \rightleftarrows I_c$.

3. Säuregleichgewichte

a) $I_a \rightleftarrows III_a + H^{\cdot}$ b) $I_c \rightleftarrows III_c + H^{\cdot}$ c) $II_a \rightleftarrows IV_a + H^{\cdot}$
d) $V_a \rightleftarrows VI_a + H^{\cdot}$ e) $V_c \rightleftarrows VI_c + H^{\cdot}$.

4. Basengleichgewichte

a) $I_a \rightleftarrows V_a + OH'$ b) $II_a + H^{\cdot} \rightleftarrows V_a$ c) $III_a \rightleftarrows VI_a + OH'$
d) $IV_a + H^{\cdot} \rightleftarrows VI_a$ e) $I_c \rightleftarrows V_c + OH'$ f) $III_c \rightleftarrows VI_c + OH'$.

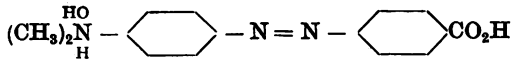
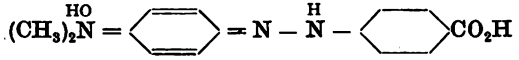
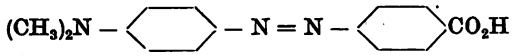
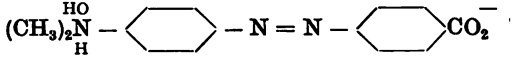
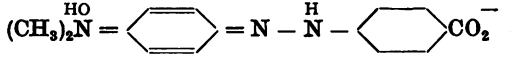
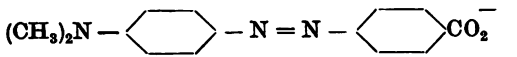
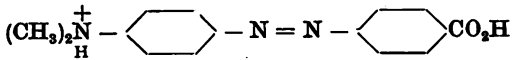
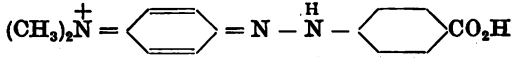
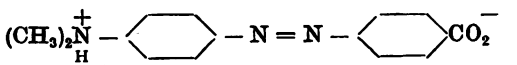
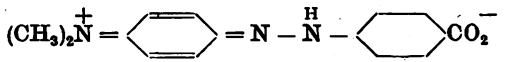
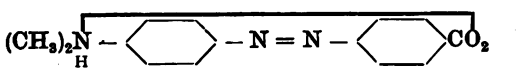
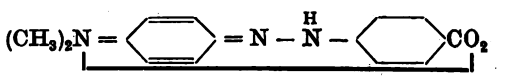
5. Salzgleichgewichte

a) $VII_a \rightleftarrows VJ_a$ b) $VII_c \rightleftarrows VI_c$.

Alle diese Gleichgewichtszustände sind untereinander wieder verknüpft. Das sich somit ergebende sehr komplizierte Bild erfährt eine gewisse Vereinfachung dadurch, daß die inneren Salze (VII_a und VII_c) höchst unwahrscheinliche Gebilde sind, da eine chemische Bindung zwischen zwei so weit entfernten Valenzstellen nicht anzunehmen ist. Wir können diese Derivate also einfach streichen. Ferner ist durch die optischen Messungen, worauf an der entsprechenden Stelle ausführlich eingegangen wurde, festgestellt worden, daß das Anion praktisch ausschließlich in der azoiden Form (III_a und IV_a) vorkommt; III_c ist somit ebenfalls zu streichen. Über den Hydratationszustand der azoiden freien Base und ihres Anions

Digitized by Google

Formen des p-Methylrot

A. Azoide Reihe (gelb)		B. Chinoide Reihe (rot)
	(I) (freier Ampholyt)	
	(II) Ampholyt-Anhydrid (Amin = Pseudobase)	–
	(III) Anion (hydratisiert)	
	(IV) Anion (Anhydrid)	–
	(V) Kation	
	(VI) Zwitterion	
	(VII) Inneres Salz	

Digitized by Google

(Gleichgewichte 2a und 2b) wissen wir gar nichts; wir können daher in beiden Fällen nur mit der Summe der entsprechenden Verbindungen ($I_a + II_a$) und ($III_a + IV_a$) rechnen.

Bei der augenscheinlichen Abneigung gegen die Bildung des chinoiden Anions (III_c) ist es als wahrscheinlich anzusehen, daß auch die entsprechende undissoziierte Form (I_c) nicht in merklichem Umfange gebildet wird. Es ist wenigstens kein Grund vorhanden, dieser Form eine höhere Existenzwahrscheinlichkeit zuzuschreiben als ihrem Anion. Auch die Erfahrungen mit den freien Indikatorbasen (s. p. 53) sprechen dafür.

Somit bleiben als Derivate, mit denen ernstlich zu rechnen ist, nur die Stoffe ($I_a + II_a$), ($III_a + IV_a$), V_a und VI_a, sowie anderseits V_c und VI_c übrig.

Dem primären Umschlage entspricht die Gleichgewichtsreaktion

$$\begin{array}{ccccc} (III + IV)_a + H^{\cdot} & \rightleftarrows & VI_a + H_2O & \rightleftarrows & I_a \\ & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ & & VI_c & & II_a + H_2O \end{array},$$

dem sekundären Umschlage das Gleichgewicht

$$\begin{array}{ccccc} VI_a + H^{\cdot} & \rightleftarrows & V_a & \rightleftarrows & II_a + H^{\cdot} \\ \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow & & + H_2O \\ VI_c + H^{\cdot} & \rightleftarrows & V_c & & I_a \uparrow\downarrow \end{array}.$$

Über die Lage der Gleichgewichte

$$VI_a \rightleftarrows VI_c \text{ sowie } VI_a + H_2O \rightleftarrows Ia \rightleftarrows IIa + H_2O$$

können wir nichts Sicheres aussagen, wie schon bei der Besprechung der optischen Eigenschaften betont wurde. Jedoch spricht die Gestalt der Grenzkurven mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit [1]) dafür, daß VI_a und somit wohl auch I_a und I_b neben VI_c eine relativ untergeordnete Rolle spielen. Nur mit der hierin liegenden Einschränkung wird man also von der Gleichung Gebrauch machen dürfen

$$\frac{[(III + IV)_a] \cdot [H^{\cdot}]}{[VI_c]} = K_a = \frac{K_w}{K_B}$$

$$\text{oder } K_B = \frac{K_w \cdot [VI_c]}{[H^{\cdot}] \cdot [(III + IV)_a]} = \frac{K_w}{[H^{\cdot}]} \cdot \frac{[Rot]}{[Gelb]} = \frac{K_w}{[H^{\cdot}]} \cdot \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

$$\text{und } \log K_B = -14{,}10 + p_{H(^1/_2)},$$

falls man unter [Rot] den Zustand des Indikators versteht, in dem nur Derivate der roten, chinoiden Reihe existieren, einen Zustand, für dessen Vorhandensein wir, wie oben dargelegt, kein sicheres Kennzeichen haben.

[1]) Mit einem weiter unten zu erwähnenden Vorbehalt.

Digitized by Google

Ohne Einschränkung dagegen gilt die vorstehende Gleichung dann, wenn wir unter [Rot] den Zustand maximaler Rotfärbung verstehen, wie er am Ende des primären Umschlags, entsprechend der oberen Grenzkurve dieses Umschlagsgebietes, vorhanden ist, d. h. das natürliche Grenzgleichgewicht

$$\left.\begin{matrix} VI_c \rightleftarrows VI_a \rightleftarrows II_a \\ + H_2O \end{matrix}\right\} \rightleftarrows I_a \ ,$$

über dessen Lage wir freilich nichts Bestimmtes angeben können. Dementsprechend muß die Gleichung für K_B auch lauten:

$$K_B = \frac{K_w}{[H^\cdot]} \cdot \frac{[VI_c + IV_a + I_a + II_a]}{[III_a + IV_a]} = \frac{K_w}{[H^\cdot]} \cdot \frac{[\text{Rot} + \text{Gelb}]}{[\text{Gelb}]}$$
$$= \frac{K_w}{[H^\cdot]} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha},$$

wobei [Rot + Gelb] die Konzentration an derjenigen Rot-Gelb-Mischung bedeutet, die bei Umschlagsende allein vorhanden ist, und α den sich hiernach bestimmenden Umschlagsgrad.

In ganz entsprechender Weise ist beim sekundären Umschlage zu verfahren. Hier haben wir somit die Beziehungen

$$(VI_c + VI_a + II_a + I_a) + H^\cdot \rightleftarrows (V_c + V_a)$$

$$\text{und } K_S = \frac{[VI_c + VI_a + II_a + I_a] \cdot [H^\cdot]}{[V_c + V_a]} = \frac{[\overset{I}{\text{Rot}} + \text{Gelb}] \cdot [H^\cdot]}{[\overset{II}{\text{Rot}} + \text{Gelb}]}$$
$$= \frac{(1-\alpha) \cdot [H^\cdot]}{\alpha} \ ,$$

wenn $\overset{I}{\text{Rot}} + \text{Gelb}$ den oberen Grenzzustand (Rot $\rightleftarrows$ Gelb) des primären Umschlages und $\overset{II}{\text{Rot}} + \text{Gelb}$ denjenigen des sekundären Umschlages darstellt, die in eckige Klammern gesetzten Symbole den jeweiligen Anteil dieser Farbzustände in der Farbenmischung bedeuten und dementsprechend α den Umschlagsgrad im sekundären Intervall angibt.

Es ist also nicht zu erwarten, daß die am Ende des primären Umschlages etwa noch vorhandenen azoiden Indikatorformen im Verlaufe des sekundären Umschlages vollkommen verschwinden. Wohl aber werden sich dabei die Formen I_a und II_a in das Kation V_a und somit indirekt, entsprechend dem Gleichgewichte $V_a \rightleftarrows V_c$, auch z. T. in das chinoide Kation V_c umwandeln. Es ist also ganz richtig, daß, wie Bjerrum fordert, ein etwaiger Rest von ungespaltenem Ampholyten ($I_a + II_a$) hierbei in das Kation übergeht, oder daß der etwaige Gelbgehalt beim sekundären Umschlage abnehmen muß. Dieser Schluß ist jedoch nur bindend in dem Falle, daß das Gleichgewicht Azoid $\rightleftarrows$ Chinoid beim Kation nicht etwa weiter nach

Digitized by Google

der Seite des Azoiden zu verschoben ist, als beim Zwitterion, eine Möglichkeit, die zwar nicht sehr wahrscheinlich, aber doch nicht absolut auszuschließen ist.

Stellt man sich auf den Boden der eben erörterten Voraussetzung, dann könnte man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus einer Zunahme der Extinktion in der Gegend des „roten" Maximums während des sekundären Umschlags beim p-Methylrot auf das Vorhandensein der Formen I_a und II_a im oberen Grenzgleichgewichte des primären Umschlags schließen. Leider ist diese Prüfung aus den bekannten Gründen beim p-Methylrot nicht möglich. Dagegen läßt das Verhalten des o-Methylrots (und o-Äthylrots), für das Bjerrum eine solche Vermutung ausspricht, gewisse Schlüsse in dieser Hinsicht zu. Es zeigt sich, daß vom Absorptionsmaximum der oberen Grenzform des primären Umschlags aus beim sekundären Umschlage kein Ansteigen mehr erfolgt, sondern sogar ein geringer Abfall. Es ist somit wahrscheinlich, daß hier am Ende des primären Umschlags neben dem Zwitterion kein merklicher Rest der Formen I_a und II_a vorhanden ist. Allerdings bedeutet das Auftreten der Eigenfarbe des Kations hier eine etwas hinderliche Komplikation, die besonders augenfällig im Falle des Äthylrot zutage tritt. Denn hier absorbiert z. B. bei λ 540 mμ das Kation um so viel schwächer als das Zwitterion (usw.), daß seine Absorption der einer Mischung aus 75 % Zwitterion und 25 % Anion gleichkommt.

Es ist also jedenfalls kein abschließendes Urteil über die Lage der in Betracht kommenden Gleichgewichte möglich, solange man keinen sicheren Anhalt für den Betrag des etwaigen Gelbgehaltes bei Zwitterion und Kation eines Indikators der in Rede stehenden Art besitzt. Die Entscheidung kann auf optischem Wege nur in der Weise gesucht werden, daß durch Messungen in bisher noch nicht berücksichtigten Spektralgebieten eine analoge Feststellung angestrebt wird, wie sie sich hinsichtlich des Fehlens der roten Form im Anion aus den Messungen im sichtbaren Spektrum ergeben hat (s. p. 53 u. 55).

Eine weitere Möglichkeit eröffnet sich noch durch eine systematische Untersuchung über die Stärke der basischen Funktion und ihren Zusammenhang mit der Konstitution. Denn die Umlagerungsgleichgewichte Azoid $\rightleftarrows$ Chinoid stecken ja in der Bruttokonstante für die basische Funktion mit drin und verleihen letzterer einen komplexen Charakter im Sinne von Pseudobasen-Gleichgewichten. Man muß also versuchen, durch bestimmte Annahmen über die Lage der Umlagerungsgleichgewichte zu einer plausiblen Deutung der gefundenen komplexen Basenkonstante zu gelangen, die der Konstitution in vollkommener Weise gerecht wird. Es wurde bereits erwähnt, daß bisher noch keine ausreichenden Grundlagen für eine solche Erörterung vorhanden sind. Ein Beitrag zu dieser Frage wird noch weiter unten geliefert werden.

Digitized by Google

6. Hilfsbestimmungen

Zur Ergänzung der Messungen, die der Ermittlung des Farbzustandes der Indikatoren in Pufferlösungen und dem Nachweise der Gültigkeit der modifizierten Ostwaldschen Theorie gelten, schien es zweckmäßig, auch einige Versuche in ungepufferten Lösungen anzustellen, in denen sich auf etwas anderem Wege ein Einblick in den Zusammenhang zwischen Elektrolytnatur und Farbzustand gewinnen ließ. Hierfür wurde das p-Helianthin als wichtigster Azo-Indikator ausgewählt. Ferner aber bot sich mit Hilfe von Löslichkeitsmessungen die Möglichkeit, durch Ermittlung des isoelektrischen Punktes Affinitätskonstanten auch in solchen Fällen zu bestimmen, in denen dies auf optischem Wege nicht möglich ist, bzw. in anderen Fällen die Ergebnisse der optischen Messungen zu kontrollieren. Es sei zunächst über letztere Gruppe von Versuchen berichtet.

a) Löslichkeitsmessungen

Die Bestimmung der Löslichkeit in Abhängigkeit von der Säurestufe einer wässerigen Lösung bietet ein sehr brauchbares Mittel zur Messung von Affinitätskonstanten, insbesondere auch bei Ampholyten. Es sei hierbei auf die bekannten Ausführungen von L. Michaelis[1]) verwiesen. Wir haben uns dieses Verfahrens bei den beiden isomeren Helianthinen und den beiden Isomeren des Methylrot bedient.

Ermittelt man bei einem Ampholyten den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Säurestufe, so zeigt sich, daß beiderseits von einem Löslichkeitsminimum ein Anstieg der Löslichkeit erfolgt. Hierbei wird der „alkalische" Ast der Löslichkeitskurve [$L = f(p_H)$] durch die Säurefunktion des Ampholyten (K_a = Säurekonstante im älteren Sinne[2])), der „saure" Ast durch die Basenfunktion (K_b = Basenkonstante im älteren Sinne) bedingt. Nennen wir [A] die Gesamtkonzentration des Ampholyten, [U] die Konzentration seiner ungespaltenen Form (unter Vernachlässigung des Zwitterions, also im Sinne der älteren Auffassung), so gilt demgemäß

$$K_a = \frac{[A_1 - U] \cdot [H^\cdot]_1}{[U]} \text{ und } K_b = \frac{[A_2 - U] \cdot K_w}{[U] \cdot [H^\cdot]_2} ,$$

wenn $(H^\cdot)_1$ eine unterhalb der Stufe des Löslichkeitsminimums gelegene Säurestufe (im „alkalischen" Ast), $(H^\cdot)_2$ eine solche oberhalb des Löslichkeitsminimums (im „sauren" Ast) bedeutet, und $[A_1]$ und $[A_2]$ die zugehörigen Ampholytlöslichkeiten sind. Diese Gleichung gilt aber nur, wenn [U] mit dem Löslichkeitsminimum ($[A]_{min}$) identisch ist; dies ist sicher der Fall, wenn die Löslichkeit über ein größeres Stufenintervall hin praktisch konstant

[1]) Die Wasserstoffionen-Konzentration (2. Aufl.), p. 59 u. f.

[2]) Siehe die Ausführungen auf p. 90.

Digitized by Google

bleibt, um dann erst im sauren und im alkalischen Aste anzusteigen. Hierzu ist notwendig, daß das Produkt $K_a \cdot K_b$ sehr klein ist. Bei einem Werte von $K_a \cdot K_b = 10^{-18}$ schrumpft der Bereich des Löslichkeitsminimums auf einen Punkt zusammen, und wir haben hier denjenigen Grenzwert, bei dem [U] und $[A]_{min}$ im Löslichkeitsminimum gerade noch gleich sind. Bei noch größeren ($K_a \cdot K_b$)-Werten ist [U] nur noch ein Bruchteil von $[A]_{min}$, gemäß der allgemeinen Beziehung

$$[U] = \frac{[A]}{1 + \frac{K_a}{[H^\cdot]} + \frac{K_b \cdot [H^\cdot]}{K_w}} \cdot$$

Um in derartigen Fällen K_a und K_b berechnen zu können, braucht man die Kenntnis des Verhältnisses $\frac{[U]}{[A]_{min}}$, in dem nur $[A]_{min}$ experimentell bestimmbar ist.

Man benutzt daher ein Näherungsverfahren, indem man aus der Löslichkeitszunahme beiderseits des Minimums zunächst rohe Werte von K_a und K_b berechnet, diese in die Gleichung für [U] bei $[A]_{min}$ einsetzt und damit [U] bestimmt. Dann berechnet man mit diesem [U] erneut K_a und K_b und findet so genauere Werte; nötigenfalls ist das angegebene Verfahren zu wiederholen. Ein Beispiel möge zur Erläuterung dienen.

Beim p-Helianthin wurde die Löslichkeit in einer an NaCl 0,1 normalen[1]) 0,01n-HCl (Stufe 2,04) zu $3{,}52 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter (bei 25°) bestimmt. Dieser Wert fällt innerhalb der Messungsfehler mit dem Löslichkeitsminimum zusammen. Anderseits ergab sich in Stufe 4,00 (Citratgemisch) die Löslichkeit zu $[A]_1 = 17{,}7 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter, in Stufe 0,11 (1 n HCl) zu $[A]_2 = 5{,}64 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter. Daraus finden wir als „rohe" Konstanten:

$$K_a = \frac{(17{,}7 - 3{,}52) \cdot 10^{-4{,}00}}{3{,}52} = \frac{14{,}2}{3{,}52} \cdot 10^{-4{,}00} = 10^{-3{,}39};$$

$$K_b = \frac{(5{,}64 - 3{,}52) \cdot 10^{-13{,}90}{}^{2)}}{3{,}52 \cdot 10^{-0{,}11}} = \frac{2{,}12}{3{,}52} \cdot 10^{-13{,}79} = 10^{-14{,}01}.$$

Somit ergibt sich

$$\frac{[U]_{min}}{[A]_{min}} = \frac{1}{1 + \frac{10^{-3{,}39}}{10^{-2{,}04}} + \frac{10^{-14{,}01} \cdot 10^{-2{,}04}}{10^{-13{,}90}}} = \frac{1}{1 + 10^{-1{,}35} + 10^{-2{,}14}}$$

$$= \frac{1}{1 + 0{,}045 + 0{,}0007} = \frac{1}{1{,}052} = 0{,}95,$$

d. h. es sind im Löslichkeitsminimum zusammen 5 % der beiden Ampholytionen neben 95 % der ungespaltenen Formen vorhanden. Wir haben daher

[1]) Über den Zweck dieses Zusatzes siehe weiter unten.

[2]) K_w bei $25^0 = 10^{-13{,}90}$.

Digitized by Google

bei der Berechnung von K_a und K_b statt $[U] = 3{,}52 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter den korrigierten Wert $0{,}95 \cdot 3{,}52 \cdot 10^{-5} = 3{,}34 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter zu setzen und erhalten so die korrigierten Konstanten

$$K_a = \frac{14{,}36}{3{,}34} \cdot 10^{-4} = 10^{-3{,}37} \text{ und}$$

$$K_b = \frac{2{,}30}{3{,}34} \cdot 10^{-13{,}79} = 10^{-13{,}95}.$$

Für den isoelektrischen Punkt (wahres Löslichkeitsminimum) ergibt sich daraus (s. p. 90)

$$p_{H_{ie}} = -\tfrac{1}{2}(\log K_w + \log K_a - \log K_b) = -\tfrac{1}{2}(-3{,}33) = 1{,}67.$$

Setzt man jetzt diesen Wert von $p_{H_{ie}}$ nebst den korrigierten Konstanten in die Gleichung für $\frac{[U]_{min}}{[A]_{min}}$ ein, so wird $[U]_{min} = 0{,}96 \cdot [A]_{min}$, d. h. es sind je 2% von beiden Ionenarten des Ampholyten neben 96% ungespaltenem Anteil beim wahren Löslichkeitsminimum (im isoelektrischen Punkte) vorhanden.

Die hiernach, also mit $[U]_{min} = 0{,}96 \cdot 3{,}52 \cdot 10^{-5} = 3{,}36 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter berechneten, d. h. doppelt korrigierten Konstanten sind: $K_a = 10^{-3{,}37}$ und $K_b = 10^{-13{,}96}$.

Über die am p-Helianthin ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen und die aus ihren Ergebnissen berechneten K_a- und K_b-Werte gibt die Tabelle 31 Auskunft. Die „korrigierten" Konstanten sind mit $[U]_{min} = 3{,}36 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter berechnet.

Wie man sieht, stimmen die korrigierten K_a-Werte ausgezeichnet miteinander überein. Für 25° ergibt sich somit $K_B = 10^{(-13{,}90 + 3{,}37)} = 10^{-10{,}53} = 3{,}0 \cdot 10^{-11}$. Dieser Wert ist mit dem Zusatz $\left(\frac{L}{25°}\right)$ in die Tabelle 30 unter dem auf optischem Wege gefundenen, für 19° gültigen Werte $2{,}0 \cdot 10^{-11}$ eingetragen worden.

Die Spalten der K_b-Werte in Tabelle 31 enthalten jedesmal zwei Zahlen, davon eine in Klammern. Letztere ist mit Hilfe des durch die Löslichkeitsbestimmung in 0,01 n HCl ohne NaCl-Zusatz (Nr. 6 der Tabelle 31) ermittelten $[A]_{min}$-Wertes von $2{,}97 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter bzw. des sich daraus ergebenden $[U]_{min}$-Wertes von $0{,}96 \cdot 2{,}97 \cdot 10^{-5} = 2{,}85 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter berechnet worden. Man kann im Zweifel sein, welche von den beiden in Betracht kommenden Grundlagen ($[A]_{min} = 3{,}52 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter oder $= 2{,}97 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter) hier die größere Berechtigung besitzt. Der Salzsäure wird man zweifellos in höheren Konzentrationen ebenfalls eine löslichkeitserhöhende Ionenwirkung, wie sie beim Kochsalz festgestellt wurde (vgl. Nr. 5 und 6 der Tabelle 31), zuschreiben müssen. Jedoch ist über den Betrag der hierfür einzuführenden Korrektion keine genaue Angabe möglich.

Digitized by Google

Tabelle 31

Löslichkeitsbestimmungen am p-Helianthin bei 25° (D)

Nr.	Lösung		Löslichkeit	rohe Konstanten		korrigierte Konstanten	
	Art	Stufe	(Mol/l) $\times 10^5$	K_a	K_b	K_a	K_b
1	Citratgemisch	4,00	17,7	$10^{-3,39}$	—	$10^{-3,37}$ ($10^{-3,39}$)	—
2	„	3,40	6,95	$10^{-3,41}$	—	$10^{-3,37}$ ($10^{-3,38}$)	—
3	„	3,00	4,75	$10^{-3,46}$	—	$10^{-3,38}$ ($10^{-3,43}$)	—
4	0,001 n HCl	3,01	3,88	—	—	—	—
5	0,01 n HCl + 0,1 n NaCl	2,04	3,52	—	—	—	—
6	0,01 n HCl	2,02	2,97	—	—	—	—
7	0,025 n HCl	1,62	3,08	—	—	—	—
8	0,063 n HCl	1,23	3,22	—	—	—	—
9	0,1 n HCl	1,04	3,16	—	—	—	—
10	0,316 n HCl	0,56	4,08	—	$10^{-14,14}$ ($10^{-13,81}$)	—	$10^{-14,01}$ ($10^{-13,69}$)
11	1 n HCl	0,11	5,64	—	$10^{-14,01}$ ($10^{-13,84}$)	—	$10^{-13,96}$ ($10^{-13,80}$)
12	2 n HCl	—0,12	10,2	—	$10^{-13,74}$ ($10^{-13,04}$)	—	$10^{-13,71}$ ($10^{-13,61}$)
13	4 n HCl	$< -0,3$	28,6	—	—	—	—

Man wird darum wohl am richtigsten vorgehen, wenn man beim Versuch Nr. 10 das Mittel zwischen dem auf die eine und dem auf die andere Weise gefundenen $p_{H(^1/_2)}$-Werte nimmt, dagegen in Nr. 11 den Klammerwert vorzieht. Das Ergebnis von Nr. 12 wird man zweckmäßig ganz außer Betracht lassen. Ferner versteht sich von selbst, daß sowohl die zu nahe am Löslichkeitsminimum gemessenen [A]-Werte, wie auch Nr. 13 wegen zu großer Unsicherheit der Rechengrundlagen auszuscheiden haben.

Wir kommen mithin zu einem Mittelwerte von

$$K_b = 10^{-13,90} \text{ und } K_S = \frac{K_w}{K_b} = 10^{-0,00} = 1,0.$$

Diese Zahl ist in der K_S-Spalte der Tabelle 30, ebenfalls mit der Kennzeichnung $\left(\mathrm{L}_{25°}\right)$ versehen, eingetragen worden. Sie gibt als Halbwertstufe der sauren Funktion der Sulfogruppe an, daß in Stufe 0,00 die Halbwertstufe des sekundären Umschlages des Helianthins zu suchen ist, falls man bei

Digitized by Google

derartigen optisch unwirksamen und im Sinne der neueren Theorie der Elektrolyte auch nur scheinbaren Gleichgewichtsverschiebungen überhaupt von einer Umschlagsreaktion reden darf.

Der Unterschied zwischen den K_B-Werten bei 19° und bei 25° ($2{,}0 \cdot 10^{-11}$ und $3 \cdot 10^{-11}$) kann auf einer Temperaturabhängigkeit von K_B beruhen. Einen Teil der vorhandenen Differenz könnte man aber auf den Umstand zurückführen wollen, daß wir den Salzfehler der Löslichkeit in den Citratstufen gleich dem durch 0,1 n NaCl verursachten in Stufe 2,02 bzw. 2,04 gesetzt haben. Das ist wahrscheinlich nicht ganz richtig, weil es sich zwar in beiden Fällen um etwa gleiche molare Salzkonzentrationen aber um verschiedene Arten von Anionen handelt. Diese Vermutung findet eine Stütze an den Ergebnissen der Versuche Nr. 3 und Nr. 4 der Tabelle 31. Der Salzfehler in der Citratstufe 3,00 beträgt nämlich + 21,9 % des [A]-Wertes der Salzsäurestufe 3,01, während die Werte von Nr. 5 und 6 sich nur um 18,5 % unterscheiden. Man müßte also für die Citratstufen eigentlich einen $[U]_{min}$-Wert von $(0{,}96 \cdot 2{,}97 \cdot 1{,}22) \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter $= 3{,}46 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter zugrunde legen. Tut man das, so gelangt man zu den in der Tabelle 31 unter K_a in Klammern aufgeführten Zahlen. Ihr Mittelwert $K_a = 10^{-8{,}41}$ ist in der Tat praktisch identisch mit dem aus der Halbwertstufe der optischen Messungen resultierenden. Wir finden daraus $K_B = \frac{K_w}{K_a} = 10^{(-13{,}90+8{,}41)} = 10^{-10{,}49} = 3{,}2 \cdot 10^{-11}$, d. h. die oben erörterte Differenz bleibt trotz des Gleichwerdens der Halbwertstufen nicht nur bestehen, sondern wird sogar noch etwas größer.

Hieraus ist zu schließen, daß ihre Hauptursache die Verschiedenheit der Versuchstemperaturen ist.

Zur Methodik der Löslichkeitsbestimmungen sei folgendes bemerkt. Die Sättigung der Lösungen mit freiem p-Helianthin geschah unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmaßregeln durch Schütteln im Thermostaten. Die Gehaltsbestimmung erfolgte auf optischem Wege, teils durch Messung der Absorption der durch längeres Absitzenlassen des Bodenkörpers geklärten Lösung selbst, teils durch Umwandlung des gelösten Helianthins in die saure Grenzform mit Hilfe eines genügenden Zusatzes von Salzsäure und darauf folgende Absorptionsmessung. Die nach beiden Verfahren gewonnenen Ergebnisse stimmten gut überein. Die in Tabelle 31 aufgeführten Löslichkeitswerte sind durchweg Mittel aus mehreren unter sich befriedigend stimmenden Einzelresultaten. Die Geltung des Beerschen Gesetzes wurde bei der Auswertung der Versuchsergebnisse vorausgesetzt, eine Annahme, deren Richtigkeit, abgesehen von den oben (p. 14) mitgeteilten Ergebnissen, auch noch durch eine besondere Versuchsreihe im Umschlagsintervall geprüft und bestätigt wurde.

Digitized by Google

Aus den endgültigen Konstanten $K_B = 10^{-3,41}$ und $K_S = 10^{-0,00}$ berechnet sich für 25° der isoelektrische Punkt zu $p_{H_{ie}} = \frac{3,41 + 0,00}{2} = 1,71$. Aus einer graphischen Darstellung der Funktion $[A] = f(p_H)$ geht in der Tat hervor, daß dieser Wert etwa in der Mitte des Gebietes geringster Löslichkeit liegt.

In ganz analoger Weise wurde die Untersuchung des o-Helianthins durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 32 zusammengestellt.

Tabelle 32

Löslichkeitsbestimmungen am o-Helianthin bei 25° (W)

Nr.	Lösung		Löslichkeit	rohe Konstanten		korrigierte Konstanten [1])	
	Art	Stufe	(Mol/l) $\times 10^5$	K_a	K_b	K_a	K_b
1	Citratgemisch	4,00	33,75	$10^{-3,53}$	—	$10^{-3,53}$	—
2	„	3,00	10,76	$10^{-3,53}$	—	$10^{-3,57}$	—
3	0,01 n HCl	2,02	8,40	—	—	—	—
4	0,01 n HCl + 0,1 n KCl	2,04	8,50	—	—	—	—
5	0,1 n HCl	1,04	10,14	—	$10^{-13,58}$	—	$10^{-13,57}$
6	3 n HCl	−0,22	32,85	—	$10^{-13,66}$	—	$10^{-13,66}$

Hier fällt zunächst die wesentlich höhere Löslichkeit (im Minimum das 2½fache von der des p-Helianthins) auf. Sodann ist das p_H-Gebiet geringster Löslichkeit viel kürzer als beim p-Isomeren, wie man aus einer graphischen Darstellung ersehen kann. Auch der Salzeinfluß ist überraschend gering, nur wenig über 1 % für 0,1 n NaCl in Stufe 2,02.

Aus K_a und K_b berechnet sich (Mittelwerte [2]): $K_a = 10^{-3,55}$; $K_b = 10^{-13,60}$):

$$K_B = 10^{(-13,90+3,55)} = 10^{-10,35} = 4,5 \cdot 10^{-11};$$
$$K_S = 10^{(-13,90+13,60)} = 10^{-0,30} = 0,5.$$

Diese Werte sind auch in Tabelle 30 mit dem Vermerk $\binom{L}{25°}$ eingetragen.

Für den isoelektrischen Punkt findet man:

$$p_{H_{ie}} = \frac{3,55 + 0,30}{2} = 1,93,$$

einen Wert, der zu der Gestalt der $[A]$-p_H-Kurve sehr gut paßt.

---

[1]) Berechnet mit $[U]_{min.} = 0,96 \cdot 8,50 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.

[2]) Bei K_b ist dem Werte aus Nr. 6 wegen der Unsicherheit über den Umfang der Ionenwirkung auf die Löslichkeit niederes Gewicht beigelegt worden.

Digitized by Google

o-Helianthin ist nach den Löslichkeitsmessungen also eine etwas schwächere Säure und etwas stärkere Base als p-Helianthin.

Beim p-Methylrot ist im Stufenintervall von 2,3 bis 4,7 die Löslichkeit so klein, daß eine Messung nicht möglich war. Über die bei höheren und niederen p_H-Werten gefundenen Löslichkeiten gibt die Tabelle 33 Auskunft.

Tabelle 33

Löslichkeitsbestimmungen am p-Methylrot bei 25° (W)

Nr.	Lösung		Löslichkeit	Konstanten	
	Art	Stufe	(Mol/l) × 10^5	K_a	K_b
1	Boratmischung.....	7,65	24,3	$10^{-4,83}$	—
2	Citratmischung.....	6,00	0,58		
3	0,01 n HCl	2,02	0,19	—	$10^{-11,82}$
4	0,1 n HCl	1,04	1,06		

Wegen der Nichtbestimmbarkeit von $[A]_{min}$ und $[U]_{min}$ läßt sich beim p-Methylrot die sonst gebrauchte Formel zur Berechnung von K_a und K_b nicht anwenden. Man muß hier einen Umweg einschlagen, indem man mit Hilfe von zwei Paaren gleichartiger [A]- und p_H-Werte [U] eliminiert.

Hat man nämlich zwei Bestimmungen von L (Löslichkeit), die zur Ermittlung von K_a dienen können, ausgeführt und die Werte L_1 bei $[H^\cdot]_1$ und L_2 bei $[H^\cdot]_2$ gefunden, so ist

$$K_a = \frac{(L_1 - [U]) \cdot [H^\cdot]_1}{[U]} = \frac{(L_2 - [U]) \cdot [H^\cdot]_2}{[U]},$$

und wenn man

$$[U] = \frac{L_1 - L_2 \cdot [H^\cdot]_2}{[H^\cdot]_1 - [H^\cdot]_2}$$

in einen der beiden Ausdrücke einsetzt,

$$K_a = \frac{(L_2 - L_1) \cdot [H^\cdot]_1 \cdot [H^\cdot]_2}{L_1 \cdot (H^\cdot)_1 - L_2 \cdot [H^\cdot]_2}.$$

Ganz analog findet man

$$K_b = \frac{(L'_2 - L'_1) \cdot [OH']_1 \cdot [OH']_2}{L'_1 \cdot [OH']_1 - L'_2 \cdot [OH']_2},$$

wobei die L'-Werte die Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen darstellen, die zur Ermittlung von K_b geeignet sind. Setzt man für L_1 und L_2 die Werte von Nr. 1 und 2, für L'_1 und L'_2 diejenigen von Nr. 3 und 4 der Tabelle 33 ein, so findet man die unter K_a und K_b eingetragenen Zahlen.

Digitized by Google

Es wird dann also $K_B = 10^{(-13{,}90+4{,}83)} = 10^{-9{,}07} = 8{,}5 \cdot 10^{-10}$ und $K_S = 10^{(-13{,}90+11{,}82)} = 10^{-2{,}08} = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$, ferner finden wir den isoelektrischen Punkt zu

$$p_{H_{ie}} = \frac{4{,}83 + 2{,}08}{2} = 3{,}46,$$

d. h. genau an der Stelle, die sich als Mitte desjenigen Stückes der L-p_H-Kurve ergibt, der mit der p_H-Achse praktisch zusammenfällt („Unlöslichkeits"-Gebiet des Indikators).

K_S und K_B sind mit dem Vermerk $\binom{L}{25°}$ in der Tabelle 30 zu finden.

Weitere Löslichkeitsbestimmungen in stärker alkalischen und in stärker sauren Lösungen, die zur Kontrolle der obigen Werte von K_a und K_b hätten dienen können, ließen sich leider nicht ausführen. In konzentrierten Salzsäurelösungen wandelte sich der Bodenkörper augenscheinlich in das salzsaure Salz um, während sich in den mehr alkalischen Säurestufen die Erscheinung einer (nicht näher untersuchten) Kolloidbildung zeigte, die genaue Löslichkeitsbestimmungen vereitelte.

Die Löslichkeit des o-Methylrot wurde bei 20° bestimmt. Sie ist zwar im Gebiete des Minimums auch recht gering, aber immerhin noch genau bestimmbar. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 34 zusammengestellt.

Tabelle 34

Löslichkeitsbestimmungen am o-Methylrot bei 20° (D)

Nr.	Lösung		Löslichkeit	rohe Konstanten		korrigierte Konstanten	
	Art	Stufe	(Mol/l) $\times 10^5$	K_a	K_b	K_a	K_b
1	Citratgemisch.....	6,00	8,90	$10^{-4{,}98}$	—	$10^{-4{,}92}$	—
2	„	5,00	1,50	$10^{-5{,}03}$	—	$10^{-4{,}93}$	—
3	„	4,00	0,78	—	—	—	—
4	„	3,00	0,94	—	$10^{-11{,}76}$	—	$10^{-11{,}52}$
5	„	2,00	2,71	—	$10^{-11{,}68}$	—	$10^{-11{,}60}$
6	0,1 n HCl	1,04	19,8	—	$10^{-11{,}64}$	—	$10^{-11{,}57}$

Die korrigierten Konstanten sind mit Hilfe des Wertes $[U]_{min} = 0{,}88 \cdot [A]_{min} = 0{,}88 \cdot 0{,}78 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter $= 0{,}69 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter berechnet. Im Löslichkeitsminimum sind also 12 % der beiden Ionenarten neben 88 % des undissoziierten Ampholyten vorhanden.

Am meisten Vertrauen verdienen die K-Werte von Nr. 1 und 6 der Tabelle, weil hier die Versuchsfehler am wenigsten ins Gewicht fallen.

Digitized by Google

Nr. 4 ist wegen zu geringer Differenz gegenüber dem Löslichkeitsminimum ganz auszuschalten.

Somit ergibt sich[1])

$$K_B = 10^{(-14,07+4,92)} = 10^{-9,15} = 7,1 \cdot 10^{-10}$$
$$\text{und } K_S = 10^{(-14,07+11,59)} = 10^{-2,48} = 3,3 \cdot 10^{-3}.$$

Diese Werte sind mit dem Vermerk $\left(\frac{L}{20°}\right)$ in Tabelle 30 eingetragen. Beim Methylrot ist also zum Unterschiede vom Helianthin die p-Verbindung sowohl die stärkere Säure, als auch die stärkere Base; die Unterschiede sind aber auch hier bei K_S größer als bei K_B.

Der isoelektrische Punkt liegt theoretisch bei $p_{H_{ie}} = \frac{4,92 + 2,48}{2}$ $= 3,70$. Hier befindet sich auch tatsächlich die Mitte des horizontalen Stückes der L-p_H-Kurve.

Im Hinblick auf die Vermutung von Bjerrum[2]), daß o-Methylrot im isoelektrischen Punkte in beträchtlichem Umfange den ungespaltenen Ampholyten neben dem Zwitterion enthält, wurde hier auch der Salzeinfluß auf die Löslichkeit bestimmt.

Die Löslichkeitsmessungen wurden in einer Lösung von Essigsäure in Wasser von der Stufe 3,60 ausgeführt. Die völlig neutralsalzfreie Lösung ließ sich leider für diesen Zweck nicht verwenden, weil o-Methylrot darin hartnäckig kolloide Lösungen gab. Zu ihrer Klärung war ein gewisser Zusatz von Kochsalz notwendig. Es konnte daher nur der Unterschied der Löslichkeiten in Stufenlösungen ($p_H = 3,60$) mit verschiedenem Kochsalzgehalt bestimmt werden.

Die Löslichkeit bei 20° betrug bei einer NaCl-Konzentration von 0,10 m $0,78 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter, war also identisch mit der oben als Minimumwert angenommenen Löslichkeit in der Citratstufe 4,00, bei einer NaCl-Konzentration von 0,5 m dagegen $0,91 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter oder 17 % mehr. Die Löslichkeit des o-Methylrot unterliegt also ebenfalls einem Neutralsalzeinfluß, der von der Größenordnung des beim p-Helianthin beobachteten ist.

Dieses Ergebnis spricht für eine Gleichartigkeit der Verhältnisse bei beiden Indikatoren, wie wir das ja auch schon aus dem optischen Verhalten gefolgert hatten.

Als besonders merkwürdiges Ergebnis der optischen wie der Löslichkeitsversuche sei die Tatsache hervorgehoben, daß die Basenkonstante des Methylgelb ($K_B = 10^{-10,79}$) sich nur wenig ändert, wenn eine Sulfogruppe in p'-Stellung eintritt, nämlich nur auf $10^{-10,70}$, während eine o'-ständige Sulfogruppe ihren Wert bis auf $10^{-10,68}$ (bei 19°) erhöht. Die aus

[1]) Bei 20° ist $K_w = 10^{-14,07}$.

[2]) ZS. f. phys. Ch., Bd. 104, p. 168 (1923)

Digitized by Google

Löslichkeitsbestimmungen erhaltenen entsprechenden Daten liegen etwas höher, nämlich bei $K_B = 10^{-10,53}$ bzw. $= 10^{-10,45}$ (bei 25°). Dagegen bewirkt p′-ständiges Karboxyl eine beträchtliche Verstärkung, bis auf $K_B = 10^{-9,07}$, o′-ständiges nicht ganz so viel, nämlich bis auf $K_B = 10^{-9,15}$ (bei 20°; beides aus Löslichkeitsmessungen entnommen); im letzteren Falle ergibt die optische Messung $K_B = 10^{-9,18}$ (bei 19°).

Anderseits erfährt auch die Karboxylgruppe selbst eine wesentliche Verstärkung ihrer Säurenatur, nämlich auf $K_S = 10^{-2,48}$ (bei 25°, Löslichkeitsmessung) bzw. $10^{-2,33}$ (bei 19°, optisches Verfahren) bei o′-Ständigkeit und sogar auf $10^{-2,08}$ (bei 20°, Löslichkeitsmessung) bei p′-Ständigkeit gegenüber einem Werte von $K_S = 10^{-4,22}$ der Benzoesäure.

Die Frage nach den Ursachen dieser eigenartigen und unerwarteten Beziehungen muß vorläufig noch offen bleiben.

Aus den Ergebnissen der Löslichkeitsbestimmungen von p-Methylrot geht klar hervor, daß dieser Farbstoff nach seinem primären, sichtbaren Umschlage mit der Halbwertstufe 4,83 noch eine zweite Zustandsänderung durchmacht, deren Halbwertstufe bei 2,08 liegt. Wir haben es hier ohne Zweifel mit dem gesuchten sekundären „Umschlage" zu tun, der auf dem Übergange des Zwitterions in das Kation beruht, aber unsichtbar ist, weil sich dabei die Farbe nicht (oder doch nicht merklich) ändert. Beide Prozesse überdecken sich auch hier (wie beim o-Methylrot). Die Mitte der Überdeckung bildet der isoelektrische Punkt ($p_{H_{ie}} = 3,46$), in dem noch rund 4 % Anion und bereits ebensoviel Kation neben rund 92 % Zwitterion vorhanden sind. Es ist denkbar, daß Kation und Zwitterion im Ultraviolett merklich verschieden absorbieren, in diesem Spektralgebiete mithin der sekundäre „Umschlag" sichtbar ist.

Die Überdeckung der beiden Umschläge ist beim o-Methylrot noch stärker; hier bestehen im isoelektrischen Punkte ($p_{H_{ie}} = 3,70$) je etwa 6 % der beiden Ionen neben dem Zwitterion.

Erwähnenswert ist endlich noch, daß die isoelektrischen Punkte der beiden isomeren Helianthine fast genau um ebenso viele Stufen (0,20) auseinanderliegen, wie diejenigen der isomeren Methylrote (0,24). In beiden Fällen ist der isoelektrische Punkt des p-Isomeren der höhere.

b) Gleichgewichtsmessungen an ungepufferten Lösungen von p-Helianthin

Die Frage nach dem Zustande des p-Helianthins in ungepufferten Lösungen ist zugleich die Frage nach dem Einflusse des Salzgehaltes der Pufferlösungen auf den Farbzustand des Indikators bzw. auf seine Halbwertstufe. Zu ihrer Beantwortung wurden die folgenden Versuche angestellt.

Digitized by Google

a) Löslichkeit und Umschlagsgrad von Helianthin in reinem Wasser und in Kochsalzlösung

p-Helianthin wurde in innen paraffinierten Flaschen aus Jenaer Glas mit ganz reinem, in der bekannten Weise aufs sorgfältigste aus Brunnenwasser dargestelltem Wasser bei 25° bis zur Sättigung geschüttelt. Die optische Analyse ergab einen Farbstoffgehalt von $13{,}8.10^{-5}$ Mol/Liter (Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Lösungsversuchen). Schon geringe Verunreinigungen des Wassers saurer oder alkalischer Art verursachen grobe Versuchsfehler.

Durch Absorptionsmessungen bei verschiedenen Wellenlängen wurden folgende Werte von $\varepsilon/100000$ nebst zugehörigen Umschlagsgraden (% Rot) ermittelt:

λ (mμ)	527	543	546	560
$\varepsilon/100000$	0,135	0,0855	0,081	0,0305
$\varepsilon/100000$ rein rot ..	0,450	0,340	0,310	0,124
$\varepsilon/100000$ rein gelb .	0,059	0,025	0,0208	0,0064
α.....	19,4	19,2	20,8	20,5

α (Mittel) = 20,0 % Rot.

Hieraus läßt sich die Halbwertstufe berechnen, wenn man die Säurestufe der gesättigten Lösung kennt. Diese ergibt sich folgendermaßen:

$[H^{\cdot}]$ muß gleich der Anionkonzentration $[A^-]$ des Indikators sein und diese gleich der Konzentration an gelber Grenzform, während der Rest der Gesamtkonzentration des Indikators auf das rote Zwitterion $^+A^-$ entfällt.

Wir haben also

$$[H^{\cdot}] = 0{,}80 \cdot 13{,}8 \cdot 10^{-5} = 10^{-3{,}952},$$

oder

$$p_H = 3{,}952.$$

Bei 20 % Umschlag berechnet sich die Halbwertstufe zu

$$p_{H(1/5)} = 3{,}952 - 0{,}598 = 3{,}35.$$

Zu demselben Ergebnis gelangen wir natürlich auch durch die Beziehung

$$p_{H(1/5)} = -\log K_a = -\log \frac{[A^-]\cdot[H^{\cdot}]}{[^+A^-]} = -\log \frac{(0{,}80 \cdot 13\,8 \cdot 10^{-5})^2}{0{,}20 \cdot 13{,}8 \cdot 10^{-5}}$$

$$= -\log \frac{10^{-7{,}904}}{10^{-4{,}559}} = 3{,}35,$$

falls die von der modifizierten Ostwaldschen Theorie geforderte Beziehung zwischen Ionenbildung (unter Umwandlung) und Farbänderung besteht. Das vorliegende Resultat beweist also auch für die ungepufferte Lösung, was die optischen Messungen an Pufferlösungen bereits ergeben hatten: die Gültigkeit der genannten Theorie.

Digitized by Google

Die Halbwertstufe des Helianthins bei 25° liegt demnach in reinem Wasser bei 3,35. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Messungen an Pufferlösungen (Mittelwert 3,40) ist nicht ohne weiteres möglich, da letztere für 19° gelten und die Halbwertstufe sich als Temperaturfunktion erwiesen hatte (vgl. p. 59). Es wurde daher noch eine Versuchsreihe bei 25° durchgeführt, und zwar in einer Pufferlösung von nahezu der gleichen Stufe, wie sie die bei 25° gesättigte wässerige Helianthinlösung zeigt, nämlich 4,00 (Citratgemisch). Die Absorptionsmessung lieferte folgende Werte:

λ (mμ)	543	546	560
ε/100000	0,084	0,077	0,0279
α (% Rot)	18,7	19,4	18,3

α (Mittel) = 18,8 % Rot.

Die Halbwertstufe berechnet sich mithin zu

$$p_{H(^1/_2)} = 4{,}00 - 0{,}64 = 3{,}36.$$

In derselben Stufe (4,00) war bei 19° ein Umschlagsgrad von 21,2 % Rot und somit eine Halbwertstufe von 3,43 gefunden worden (s. p. 58). Mithin war bei einem Temperaturkoeffizienten von $\frac{dp_{H(^1/_2)}}{dt} = -0{,}0012$ Stufe/C° für 25° eine Halbwertstufe von 3,43 — 0,07 = 3,36 zu erwarten, d. h. ein mit dem oben abgeleiteten identischer Wert.

Wir gelangen daher zu dem Schluß, daß der Salzfehler des Helianthins in der Stufenlösung 4,00 praktisch gleich Null ist.

Anderseits hat sich aber gezeigt, daß z. B. in einer Salzsäurestufe von etwa 3 ein Gehalt an Natriumchlorid von 0,1 Mol/Liter bereits einen deutlichen Salzfehler bewirkt. Dieser Schluß ergibt sich aus folgenden (bei 19° angestellten) Versuchen:

Salzsäurelösung $\sim$0,001 n			Salzsäurelösung $\sim$0,001 n + NaCl 0,1 n		
λ (mμ)	513	527	λ (mμ)	513	527
ε/100000	0,362	0,311	ε/100000	0,344	0,296
α (% Rot) ...	66,5	64,4	α (% Rot) ...	61,6	60,6
α (Mittel): 65,5 % Rot			α (Mittel): 61,1 % Rot		

Salzfehler: $\Delta p_{H(^1/_2)} = -0{,}08 + 0{,}03 = -0{,}05$ Stufen.

Die durch das Kochsalz bewirkte Gesamtverschiebung des Farbzustandes entspricht einer Erhöhung der Halbwertstufe um 0,08; hiervon entfällt aber ein Betrag von 0,03 auf die Stufenänderung der Salzsäurelösung infolge des Dissoziationsrückganges (nach der klassischen Theorie). Somit bleibt für den reinen Salzfehler des Helianthins ein Betrag von — 0,05

Digitized by Google

Stufen übrig. Der Sinn dieses Einflusses ist derartig, daß eine Farbverschiebung nach Gelb eintritt (gleichsinnig mit dem Einflusse einer Temperaturerhöhung).

Ein Betrag von etwa gleicher Größe ergibt sich auch als Salzfehler einer ungepufferten Helianthinlösung. p-Helianthin löst sich in für NaCl 0,1 normalem, sonst ganz reinem Wasser bei 25° bis zu einer Konzentration von $17{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter (Sättigung). Diese Lösung ergab folgende optischen Daten:

λ (mμ)	543	560
ε/100000	0,090	0,0311
α (% Rot)	20,6	21,0

α (Mittel): 20,8 % Rot.

Die Stufe dieser Lösung berechnet sich zu

$$p_H = -\log(0{,}792 \cdot 17{,}5 \cdot 10^{-5}) = 3{,}86,$$

was einer Halbwertstufe von

$$p_{H\,(1/2)} = 3{,}86 - 0{,}58 = 3{,}28$$

entspricht. Der Gesamtsalzfehler beträgt hier mithin

$$3{,}28 - 3{,}35 = -0{,}07 \text{ Stufen.}$$

Daß er größer erscheint als in der Salzsäurelösung, erklärt sich zwanglos aus der neueren Theorie der Elektrolyte. Nach dieser ist nämlich

$$K_a = \text{Num}\,(-p_{H\,(1/2)}) = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[+A^-]} = \frac{[A^-]' \cdot f_{a_1} \cdot [H^+]' \cdot f_{a_2}}{[+A^-]' \cdot f_{a_3}}$$

$$= K'_a \cdot \frac{f_{a_1} \cdot f_{a_2}}{f_{a_3}} = \frac{f_{a_1} \cdot f_{a_2}}{f_{a_3}} \cdot \text{Num}\,(-p'_{H(1/2)}) \quad ,$$

wenn f_{a_1} usw. die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen, die gestrichenen Symbole die Konzentrationen usw. im salzhaltigen, die ungestrichenen die im salzfreien Gleichgewichte darstellen. Die Aktivitätskoeffizienten aber sind bekanntlich Funktionen der Gesamtionenkonzentration der Lösung und fallen, wenn sie steigt. f_{a_2} ist in den Stufenlösungen bereits ausgewertet, es steckt in dem p_H-Werte der Pufferlösungen mit drin. Hier dagegen muß f_{a_2} besonders berücksichtigt werden. Man kann dies im Sinne der neueren Theorie der Elektrolyte dadurch tun, daß man statt $[H^+]$ unserer Lösung denjenigen Wert setzt, der sich beim „Dissoziationsrückgang" einer gleich konzentrierten, also $10^{-3{,}86}$ n Salzsäure durch Zufügung von 0,1 n NaCl ergeben würde. Dieser Korrektion würde im Logarithmus ein Unterschied von $-0{,}035$ entsprechen[1]). Somit bleibt für

[1]) 0,1 n HCl ist zu $10^{1{,}96}$ % und 0,0001 n HCl zu $10^{1{,}995}$ % gespalten; mit diesen aus Leitfähigkeitsdaten abgeleiteten Werten stehen die Ergebnisse der elektrometrischen Messungen von Soerensen (vgl. 6. Mitteilung, p. 162) in befriedigender Übereinstimmung.

Digitized by Google

$$\log \frac{K_a}{K'_a} = -\Delta \log K_a = p'_{H(1/2)} - p_{H(1/2)} = \Delta p_{H(1/2)} = \log \frac{f_{a1}}{f_{a3}}$$

der Betrag $-0{,}07 + 0{,}035 = -0{,}035$ übrig. Dies ist der reine Salzfehler des Helianthins. Er befindet sich mit dem oben abgeleiteten Werte $-0{,}05$ in recht befriedigender Übereinstimmung.

Man kann aus dem Mittelwerte von $-0{,}043$ schließen, daß $f_{a1} \approx 10^{-0{,}043} \cdot f_{a3} = 0{,}91 \cdot f_{a3}$ ist, ohne daß sich freilich über den Absolutwert beider Faktoren etwas aussagen läßt. Das Ergebnis ist jedenfalls mit dem der f_{a3}-Bestimmung von Bjerrum[1]) sehr wohl vereinbar. Nimmt man Bjerrums Wert $-\log f_{a3} = 2.0{,}107 \sqrt[3]{c} = 0{,}09952$ als gegeben an, so berechnet sich $-\log f_{a1} = 0{,}14252$ und k[1]) $= \frac{0{,}1452}{\sqrt[3]{c}} = 0{,}30$, ein für das Anion des Helianthins durchaus plausibler Wert.

β) Messung der Halbwertstufe in reinem Wasser mit Hilfe eines fremden Indikators

Um die Säurestufe einer rein wässerigen Helianthinlösung zu bestimmen, kann man sich auch des Kunstgriffes bedienen, einen fremden Indikator geeigneter Art zuzufügen und dessen Farbzustand auszuwerten. Unerläßliche Vorbedingung ist, daß dieser Fremdstoff die Säurestufe nicht verändert, in dem fraglichen Stufengebiete günstige Umschlagsverhältnisse zeigt und in seiner Absorption mit der des Helianthins nicht allzusehr kollidiert.

Als geeignet für den in Rede stehenden Zweck wurde das Tetrabromphenol-sulfonphthalein oder „Bromphenolblau" erkannt. Seine Extinktion im Umschlagsintervall ist aus der Tabelle 27 und der Figur 21 ersichtlich. Die Figur zeigt deutlich, daß das Absorptionsmaximum dieses Indikators in der Gegend von 590 $m\mu$ liegt, wo Helianthin nur sehr schwach absorbiert. Aus der Tabelle 27 können wir entnehmen, daß die in Frage kommende Säurestufe (etwa 4,0) nicht weit von der Halbwertstufe des Bromphenolblaus liegt, ein für die Genauigkeit der Messungen günstiger Umstand. Aus den gemessenen α-Werten berechnet sich die Halbwertstufe zu 3,89, 3,87 und 3,84, im Mittel zu $p_{H(1/2)} = 3{,}87$.

Der Umschlag erfolgt von Gelb („saure" Farbe) nach Blau („alkalische" Farbe).

Um die immerhin nicht ganz zu vernachlässigende Eigenabsorption des Helianthins auszuschalten, wurde das Vergleichsrohr bei der Messung

[1]) ZS. f. anorg. u. allg. Ch., Bd. 104, p. 169 (1923).

Digitized by Google

mit einer phthaleinfreien Helianthinlösung gleicher Konzentration gefüllt. Die gefundenen Absorptionsunterschiede rühren dann also ausschließlich von der Extinktion des Bromphenolblaus her.

Die Löslichkeit des letzteren in reinem Wasser betrug $0{,}214 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter bei 25° (optische Analyse). Eine solche gesättigte Lösung (ohne Bodenkörper) wurde dann bis zur Sättigung mit Helianthin geschüttelt. Die Konzentration des Fremdstoffes ist so gering, daß die Säurestufe und damit der Farbzustand des Helianthins dadurch nicht geändert werden kann, zumal da das Bromphenolblau ja weder stark saure, noch stark basische Eigenschaften besitzt. In der Tat wurde die Löslichkeit des Helianthins in Gegenwart des Fremdstoffes praktisch identisch mit der in reinem Wasser ermittelten gefunden ($13{,}6 \cdot 10^{-5}$ gegen $13{,}8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter).

Die Mischung von Helianthin und Bromphenolblau zeigt das aus der Tabelle 35 ersichtliche optische Verhalten.

Tabelle 35

Mischungen von Helianthin ($13{,}6 \cdot 10^{-5}$ m) mit Bromphenolblau ($0{,}214 \cdot 10^{-5}$ m) bei 25° (D)

λ (mμ)	577	585	594	600
ε/467000	0,059	0,074	0,0695	0,055
ε/467000 rein Gelb	0,000	0,000	0,000	0,000
ε/467000 rein Blau	0,143	0,176	0,169	0,130
α (% Blau)	41,2	42,0	41,1	42,3

α (Mittel): 41,65 % Blau.

Die Auswertung dieses α auf p_H mit Hilfe der in Pufferlösungen gefundenen Halbwertstufe ist aber nur dann möglich, wenn man den Salzfehler des Bromphenolblaus kennt. Er erwies sich als ungewöhnlich groß, wie die in Tabelle 36 vereinigten Messungsergebnisse beweisen.

Wie man sieht, ist die Temperatur innerhalb von 7° ohne merklichen Einfluß. Aus den Mittelwerten von $\alpha_{19-26°} = 51{,}6$ % Blau bzw. $\alpha_{19-26°} = 69{,}7$ % Blau berechnet sich

$$p'_{H(1/2)} \text{ (salzhaltige Lösung)} - p_{H(1/2)} \text{ (salzfreie Lösung)} = \Delta p_{H(1/2)} = -0{,}33,$$

wovon $-0{,}04$ auf den Spaltungsrückgang der Salzsäure entfallen. Der reine Salzfehler der Halbwertstufe beträgt also beim Bromphenolblau nicht weniger als $-0{,}29$ Stufen. Da in Citratgemischen $p_{H(1/2)} = 3{,}87$ gefunden wurde, ergibt sich unter der Annahme, daß hier der Salzfehler wegen praktisch gleichen Neutralsalzgehaltes der gleiche ist, für die salzfreie Lösung

$$p_{H(1/2)} = 3{,}87 + 0{,}29 = 4{,}16.$$

Digitized by Google

Tabelle 36

Salzfehler des Bromphenolblaus (D.)

	λ (mμ)		577	585	594	600
Nr.	Temp. C°	Lösung	$\varepsilon/467 \cdot 00$:			
1	19	ca. 10^{-4} n HCl	0,074	0,090	0,087	0,0695
2	26	ca. 10^{-4} n HCl	0,072	0,090	0,087	0,0676
3	19	ca. 10^{-4} n HCl + 0,1 n NaCl	0,099	0,124	0,119	0,090
4	26	ca. 10^{-4} n HCl + 0,1 n NaCl	0,099	0,122	0,118	0,092
		Lösung Nr.	α (Mittel)			
α = % Blau		1	51,8	51,6	51,0	51,4	53,4
		2	51,2	50,2	51,0	51,4	52,0
		3	69,7	69,0	70,3	70,3	69,2
		4	69,7	69,0	69,2	69,7	70,7

Hieraus berechnet sich die Stufe der gesättigten Helianthinlösung zu 4,16 — 0,15 = 4,01 gegen einen Wert von 3,95, den wir aus den Versuchen des vorigen Abschnittes herleiten konnten. Die noch vorhandene Differenz dürfte auf unzureichende Gleichheit des Salzfehlers der Citratstufe mit dem der Kochsalzlösung beruhen. Bei dem ungewöhnlich großen Absolutwert des Salzfehlers fällt hier ja schon eine mäßige prozentische Abweichung (es handelt sich hier um 0,06 = 20 % von 0,29) stark ins Gewicht.

Jedenfalls darf man behaupten, daß nunmehr auf mehreren unabhängigen Wegen die Anwendbarkeit der modifizierten Ostwaldschen Theorie auf die Indikatoren vom Typus des Methylorange bewiesen ist.

7. Konstitutionsfragen

Wir sind hinsichtlich der Theorie des Umschlags unserer Azo-Indikatoren den Vorstellungen gefolgt, die sich aus der Umlagerungstheorie, in der von A. Hantzsch[1]) gegebenen Anwendung auf die Aminoazoderivate, ergaben. Wir halten diese für die Erklärung des Verhaltens in wässerigen Lösungen für vollkommen ausreichend und plausibel, was nach der weiter oben gegebenen ausführlichen Darlegung der nach unserer Ansicht in Betracht kommenden Gleichgewichtsverhältnisse wohl keiner näheren Begründung mehr bedarf.

[1]) Ber., Bd. 41, p. 1187 (1908).

Digitized by Google

Diese Theorie des Farbumschlages ist auch von besonderen Annahmen über die innere Struktur der Molekeln gelber und roter Farbe im wesentlichen unabhängig. Jede Vorstellung, nach der jede der beiden Reihen Anion, ungespaltenen Elektrolyten, Zwitterion und Kation zu bilden befähigt ist, steht mit den Beobachtungen über die Umschlagsgleichgewichte in Einklang (wenn wir hier nur die verwickelteren Verhältnisse bei den Ampholyten in Betracht ziehen). Alles Übrige erklärt sich in einfacher Weise aus der Verschiedenheit der Isomerengleichgewichte bei den einzelnen genannten Derivaten, und es kommt bei einer Entscheidung zwischen verschiedenen konstitutiven Möglichkeiten nur darauf an, festzustellen, welche von ihnen die erwiesene oder aus triftigen Gründen vermutete Lage dieser Gleichgewichte im Einzelfalle am ungezwungensten erklärt.

So hat denn eigentlich die neuerdings[1]) von A. Hantzsch vertretene Auffassung, wonach auch die gelben Anionen (nebst ungespaltenen Elektrolyten und gelben „inneren Salzen") der Azo-Indikatoren chinoide Konstitution besitzen sollen, eigentlich nichts mit der in dieser Arbeit behandelten Kernfrage zu tun. Denn der von Hantzsch selbst (l. c., p. 1548; 1549) diskutierte Einwand, daß man allerdings dem Wasserstoffion eine schlecht verständliche Fähigkeit zur Verschiebung des Farbgleichgewichtes Gelb $\rightleftarrows$ Rot in der Richtung nach Rot zuschreiben müsse — ein Einwand, der, wenn er berechtigt wäre, zur Ablehnung der ganzen Vorstellung führen müßte —, erledigt sich durch die einfache Annahme, daß die unter der Wirkung des Wasserstoffions gebildeten Derivate (Zwitterion und Kation) ein stark nach Rot zu verschobenes natürliches Farbgleichgewicht besitzen, und das nehmen wir ja auch nach der von uns entwickelten Vorstellung, die mit einer azoiden Konstitution bei den gelben und mit einer chinoiden Konstitution bei den roten Derivaten arbeitet, an. Somit könnte man die neuere Ansicht von Hantzsch im Hinblick auf die Indikatoreigenschaften der Azoderivate ohne Widerspruch hinnehmen. Wenn wir uns gleichwohl näher mit ihr befassen und wenn wir, soweit wässerige Lösungen in Frage kommen, in ablehnendem Sinne dazu Stellung nehmen müssen, so ist das in Beobachtungen begründet, die wir hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Salzbildung und Farbe in solchen Fällen gemacht haben, in denen eine konstitutive Änderung zweifellos azoider Derivate nicht in Betracht kommt und doch eine unverkennbare Ähnlichkeit des optischen Verhaltens mit dem der gelben Formen von Azo-Indikatoren vorhanden ist.

Vorweg bemerken wir, daß sich unsere Schlußfolgerungen ausschließlich auf den Zustand in wässeriger Lösung beziehen. Wir scheiden also den Zustand in nichtwässerigen Lösungsmitteln, auf den wir an anderer

[1]) Ber., Bd. 46, p. 1537 (1913).

Digitized by Google

Stelle ausführlich zurückkommen werden, ganz aus und nehmen auch keine Rücksicht auf den Kristallzustand. Beide Systeme haben fraglos ihre ausgesprochenen Besonderheiten. Es ist aber unmöglich, mit einiger Sicherheit über die Eigenschaften dieser Systeme und ihre konstitutive Begründung zu diskutieren, solange nicht zuverlässige optische Daten vorliegen. Für den Kristallzustand existiert Derartiges überhaupt noch nicht, und nichtwässerige Lösungen sind bisher eingehend nur nach der Methode von Hartley-Baly untersucht worden, deren Unzulänglichkeit für die Feststellung feinerer optischer Unterschiede nach den überzeugenden Ausführungen von H. von Halban[1]) keiner weiteren Erörterung bedarf. Es erscheint uns daher geboten, die Entscheidung für den Kristallzustand und das Gebiet der nichtwässerigen Lösungen aufzuschieben, bis einwandfreies Messungsmaterial von genügender Genauigkeit beschafft ist. Auch an dieser Stelle muß nochmals vor der Überschätzung der Farbeneindrücke gewarnt werden, den man bei der Betrachtung mit bloßem Auge erhält. Auf Angaben über das „Aussehen" eines Stoffes, namentlich eines festen Stoffes, läßt sich keine ernst zu nehmende Theorie des Farbzustandes gründen.

a) Die Farbe azoider Derivate und ihre Veränderung durch Salzbildung

Im Hinblick auf die oben gestreifte Frage nach Art und Wesen des Lösungsmitteleinflusses kam für die Untersuchung eines zweifellos rein azoiden Farbstoffs nur eine wasserlösliche Verbindung in Frage. Als solche schien uns die Azobenzol-p-sulfosäure das Gegebene. Ihr optisches Verhalten ist aus der Tabelle 22 und der Figur 18 (gestrichelte Kurve) zu ersehen (p. 35 und 46). Die Absorption ist sehr schwach mit einem deutlichen Maximum bei etwa 432 mμ und bleibt bei Veränderung der Säurestufe von 1,0 bis 12,1 konstant. Wir haben hier also ein typisches Beispiel für optische Wirkungslosigkeit der Salzbildung vor uns, wie das bei einem starken, konstitutiv unveränderlichen Elektrolyten zu erwarten ist. Wir dürfen also annehmen, daß die schwach gelbe Farbe dieser Substanz die Eigenfarbe des Azokomplexes einschließlich der mäßigen auxochromen Beeinflussung durch die ionisierte Sulfogruppe darstellt.

Das basogene Gegenstück dieses Azoderivates ist das m-Amido-azobenzol (Tabelle 26 und Figur 19, ausgezogene Kurven, p. 37 und 46). Auch bei ihm dürfen wir voraussetzen, daß es bei einer etwaigen Konstitutionsänderung zum wenigsten keine chinoide Struktur annimmt, weil die Existenz von Metachinoiden unwahrscheinlich ist. Die freie Base zeigt

[1]) ZS. f. Elektrochem., Bd. 29, p. 434; 445 (1923).

Digitized by Google

die mit 12,0—13,0 bezeichnete Absorptionskurve. Die Absorption ist ebenfalls sehr schwach, verglichen mit derjenigen der gelben Formen von Azo-Indikatoren, immerhin aber wesentlich stärker als beim vorher besprochenen Derivat. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Erfahrung, daß die Amidogruppe ein kräftiges Auxochrom ist[1]). Wir haben daher von ihr jedenfalls eine Erhöhung der Farbtüchtigkeit zu erwarten, ganz abgesehen von einer etwaigen Veränderung der Farbtiefe.

Bei der Erhöhung der Säurestufe zeigt der Farbstoff einen deutlichen Umschlag von einem intensiveren nach einem schwächeren Gelb. Die obere Grenzkurve ist in der Figur 19 mit der Bezeichnung 1,0 eingetragen. Aus den α-Werten der Tabelle 26 berechnet sich die Halbwertstufe des Umschlags zu $p_{H(1/2)} = 3{,}67$ bzw. 3,68, wovon der zweite Wert den Vorzug verdient. Somit ist $K_B = 10^{(-14{,}10+3{,}68)} = 10^{-10{,}42} = 3{,}8 . 10^{-11}$.

Die obere Grenzkurve des m-Amido-azobenzols ist nahezu identisch mit der Absorptionskurve der Azobenzol-p-sulfosäure. Die höhere auxochrome Wirkung der Amidogruppe ist also bei der Salzbildung, die zur Entstehung der Gruppe $R\overset{+}{N}H_2$ führt, völlig verloren gegangen. Man kann hierin geradezu ein Schulbeispiel für die Vernichtung auxochromer Wirkungen der Amidogruppe durch Salzbildung (bei unveränderter Konstitution)[1]) erblicken.

Im Hinblick auf die bekannte Erfahrung, daß eine auxochrome Wirkung bei einer Hydroxylgruppe erst dann recht deutlich wird, wenn Salzbildung eintritt, statt der Gruppe ROH also die Gruppe $R\bar{O}$ vorhanden ist, haben wir in dieser Hinsicht einige Oxy-Azobenzolderivate untersucht.

p-Oxy-azobenzol: Tabelle 23 (p. 35) und Figur 18, ausgezogene Kurven (p. 46).

Man erkennt deutlich, daß die auxochrome Wirkung der ionisierten p-ständigen Hydroxylgruppe etwa zehnmal so groß ist wie diejenige der m-ständigen Amidogruppe (Kurve 12,0—13,0, Maßstäbe!). Durch Aufhebung der Ionisation (Kurve 1,0) wird die Absorption stark verringert, die Auxochromie also weitgehend beseitigt. Ein großer Überschuß an Farbtüchtigkeit gegenüber dem hydroxylfreien Farbstoff ist allerdings noch zu erkennen (man beachte die Verschiedenheit der Ordinatenmaßstäbe bei einigen Kurven), ja sogar noch eine geringe Überlegenheit über die Farbtüchtigkeit des freien m-Amidoderivates. Das ist, obwohl NH_2 unter gleichen Bedin-

[1]) Siehe wegen dieser und anderer Beobachtungen H. Kauffmann, Farbe und Konstitution (Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. 9, p. 277 [1904]).

Digitized by Google

gungen dem OH als Auxochrom weit überlegen ist, erklärlich, weil m-ständige Auxochrome wesentlich schwächer wirken als p-ständige[1]).

Die Einführung einer p′-ständigen Sulfogruppe wirkt etwas auxochrom und bathochrom, wie das optische Verhalten der p-Oxy-azobenzol-p′-sulfosäure erkennen läßt: Tabelle 24 und Figur 18, gestrichelte Kurven (p. 36 und 46). Im übrigen ist das Bild dem bei dem freien Phenol beobachteten sehr ähnlich.

Ein Versuch, das Absorptionsmaximum der „alkalischen" Form durch „Beschwerung" der Molekel mit zwei zum OH des Phenols o-ständigen Bromatomen ins sichtbare Gebiet zu verschieben, führte nicht zum Ziel: die Kurve stieg an der kurzwelligen Grenze des Sichtbaren noch an. Ebenso wirkten zwei in o-Stellung zur Azogruppe eingeführte Methylgruppen nicht in dem erwarteten Sinne, wie das Verhalten der 4-Oxy-2,6-dimethyl-azobenzol-4′-sulfosäure (Tabelle 25 und Figur 19, gestrichelte Kurven, p. 36 und 46), verglichen mit dem der methylfreien Sulfosäure, zeigt.

Aus allen Beobachtungen geht aber hervor, daß auch bei konstitutiv unveränderlichen Stoffen die Salzbildung sehr bedeutende optische Effekte hervorbringen kann, wenn sie in einem Auxochrom erfolgt. Ferner ist als erwiesen anzusehen, daß alle vorstehend besprochenen Azoderivate von konstanter Konstitution azoiden Molekularbau besitzen.

b) Azoide oder chinoide Konstitution der gelben Formen von Azo-Indikatoren

Vergleicht man einerseits die unteren Grenzkurven des p-Amido-azobenzols und der p-Amido-azobenzol-p′-sulfosäure (Figur 1 und 2) mit der unteren Grenzkurve des p-Oxy-azobenzols (Figur 18), anderseits die unteren Grenzkurven des Methylgelb, Monomethylorange und Helianthins (Figuren 3 bis 6) mit derjenigen der p-Oxy-azobenzol-p′-sulfosäure (Figur 18), so wird niemandem die außerordentliche Ähnlichkeit der Formen entgehen können. Eine bequeme Zusammenstellung von Kurven aus der letztgenannten Gruppe gibt die Figur 20 (p. 47).

Angesichts der Empfindlichkeit unserer Meßmethode gegenüber feinen Abweichungen im optischen Verhalten ist die Sachlage mithin so, daß kein Anlaß dazu besteht, eine konstitutive Verschiedenheit zwischen Verbindungen, die zweifellos als azoid gebaut gelten müssen, und den gelben Formen der Azo-Indikatoren anzunehmen. Wir lehnen aus diesem Grunde die chinoide Konstitutionsformel Hantzschs für die letztgenannten Derivate ab.

[1]) Siehe H. Ley, Farbe und Konstitution (Hirzel, Leipzig 1911), p. 91.

Digitized by Google

Wir sind auch der Meinung, daß die zwischen sonstigen gelben Derivaten und den gelben Formen in den „alkalischen" wässerigen Lösungen der Azo-Indikatoren vorhandene Farbverschiedenheit, die in manchen Fällen beobachtet und von Hantzsch als Stütze seiner neueren Auffassung benutzt wurde, kein ausreichender Grund ist, an einer Gleichheit der Konstitution im Sinne azoider Struktur zu zweifeln, und erwarten eine endgültige Aufklärung von exakten Untersuchungen mit Hilfe genügend genauer Methoden.

c) Das Gleichgewicht Gelb $\rightleftarrows$ Rot in Lösungen und im festen Zustande

Wir haben oben den Nachweis geführt, daß die gelbe untere Grenzform der Azo-Indikatoren sicherlich nicht in merklichem Umfange rote Bestandteile enthalten kann, daß dagegen die Frage nach dem Mischungsverhältnis von rein Rot und rein Gelb in dem Gleichgewichte der oberen Grenzformen noch unentschieden ist, wenn auch die Isobathmenbilder im allgemeinen die obere Grenze eines etwaigen Gelbgehaltes ziemlich niedrig annehmen lassen. Dieser Schluß bedarf einer Korrektur, nachdem wir gesehen haben, daß die auxochrome Wirkung der Amidogruppe (dies muß auch für die substituierte gelten) durch Salzbildung bei unveränderter Konstitution sehr stark verringert, ja praktisch ganz vernichtet wird. Gilt dieser am m-Derivat gemachte Befund auch für die p-Derivate — und es ist kein Grund vorhanden, nicht wenigstens qualitativ hier die gleiche Wirkung anzunehmen —, so würde das azoid gebaute Zwitterion und ebenso das azoide Kation sehr viel schwächer absorbieren müssen als die gelben Grenzformen. Eine Gleichgewichtskonzentration an diesen azoiden Ionenderivaten würde sich also auch bei ansehnlichem Betrage nur sehr wenig bemerkbar machen, und man kann bei dieser Sachlage somit nicht behaupten, daß der Verlauf der oberen Grenzkurven am kurzwelligen Ende des Spektrums für die Abwesenheit azoider Gleichgewichtsformen spricht.

Auch manche Einzelheiten der Beeinflussung der Farbtüchtigkeit der roten Grenzformen durch gewisse Substituenten, wie z. B. die auffallende Schwächung durch Äthylgruppen, läßt sich sehr wohl im Sinne einer Verschiebung des Isomerengleichgewichtes Gelb $\rightleftarrows$ Rot nach Gelb hindeuten. Ferner bildet eine Stütze für diese Auffassung die abnorme Stärke der basischen Funktion bei den Carbonsäurederivaten. Chinoides und azoides Derivat stehen ja gewissermaßen im Verhältnis von Pseudobase zu echter Base oder doch einer schwächeren zu einer stärkeren Base.

Einen ungefähren Anhalt für die Basenkonstante des p-Amido-azobenzols der azoiden Form liefert die Basenkonstante des m-Amido-azobenzols, die wir oben zu $K_B = 3{,}8 \cdot 10^{-11}$ berechneten. Berücksichtigt

Digitized by Google

man, daß m-Substitution durch Br, Cl, CH_3 und NO_2 die Basenkonstante des Anilins der Reihe nach auf $^1/_5$, $^1/_3$, $1^1/_4$ und $^1/_{100}$ ihres Wertes bringt, während die entsprechenden Faktoren für p-Substitution $^1/_{12}$ $^1/_{11}$, $4^1/_2$ und $^1/_{460}$ sind, so kann man in erster Annäherung für p-Substitution etwa das 3,6fache der Wirkung einer gleichartigen m-Substitution ansetzen. Da nun beim m-Amido-azobenzol $K_B = 3{,}8 \cdot 10^{-11}$ gegen $K_B = 4{,}6 \cdot 10^{-10}$ beim Anilin ist, so kommt man für das azoide p-Amido-azobenzol zu $K_B = 1{,}1 \cdot 10^{-11}$.

Anderseits wurde beim p-Amido-azobenzol tatsächlich $K_B = 6{,}8 \cdot 10^{-12}$ gemessen, ein Wert, der bei einem Gleichgewichte zwischen einer azoiden Form mit der Konstante $1{,}1 \cdot 10^{-12}$ und einer chinoiden Form mit kleinerer Konstante durchaus verständlich erscheint. Allerdings wird auf diesem Wege die auffallende Basenstärke der Carbonsäuren noch nicht erklärt; dafür wäre erforderlich, daß p-ständiges NH_2 durch eine Azogruppe bei konstanter Konstitution nicht eine Schwächung, sondern eine Verstärkung seiner basischen Eigenschaften erfährt. Ob eine solche Annahme zulässig ist, steht noch dahin.

Die Annahme von Gleichgewichten zwischen azoid und chinoid gebauten Derivaten der gleichen Art bietet auch eine Möglichkeit, die zahlreichen beobachteten Farbverschiedenheiten der festen Azoverbindungen[1]) in plausibler Weise zu deuten, indem man sich dessen bewußt bleibt, daß auch hier das Auftreten reiner Grenzformen die Ausnahme, dasjenige von Gleichgewichtssystemen die Regel bilden dürfte.

Endlich ist die Wirkung von Lösungsmitteln im Sinne einer Bevorzugung der einen oder der anderen Reihe von Derivaten sicher zunächst die Folge einer Verschiebung der maßgebenden Rot-Gelb-Gleichgewichte. Außerdem aber werden dabei Fragen einer Valenzbeanspruchung durch Solvatbildung und Ähnliches eine Rolle spielen; hierauf deuten Farbverschiebungen hin, die außerhalb des Rahmens einer Gleichgewichtsverschiebung im System Rot $\rightleftarrows$ Gelb liegen, Erscheinungen, auf die wir demnächst noch besonders zurückkommen werden.

Im Grunde aber scheint uns eine Theorie der Auxochromwirkungen nur auf der Grundlage der neueren Vorstellungen über die Valenzbeanspruchung möglich zu sein. Man kommt damit immer mehr zu einem Verzicht auf starre Strukturbilder und zu der Annahme variabler Valenzfelder, ohne daß damit jedoch die Möglichkeit von Molekularkernen be-

[1]) Es fällt auf, daß die gelben Azoderivate in dünnen Blättchen kristallisieren, wie Azobenzol selbst, die roten (dunkelfarbigen) dagegen in dickeren prismatischen Kristallen, worin man wohl nicht mit Unrecht einen Hinweis auf die Verschiedenheit der Konstitution sehen wird (vgl. auch A. Hantzsch und F. Hilscher, Ber., Bd. 41, p. 1172 [1908]).

Digitized by Google

stimmter Struktur geleugnet werden soll, wie wir sie etwa einerseits bei dem azoiden, gelben und anderseits bei dem chinoiden, roten Typus der Azo-Indikatoren annehmen.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse

1. Mit Hilfe spektralphotometrischer Messungen werden die Indikatoreigenschaften einer Anzahl von Azoverbindungen festgelegt.
2. Die Absorptionskurven ($\varepsilon = f(\lambda)$) gleicher Säurestufen, die „Isobathmen", schneiden sich im allgemeinen in einem Punkte, dem „isosbestischen Punkte". In Gebieten höchster und tiefster Säurestufen treten vielfach „anomale Isobathmen" auf, die außer Zusammenhang mit dem Umschlagsintervall stehen.
3. Aus der im allgemeinen vorhandenen Konstanz der aus den Umschlagsgraden an verschiedenen Stellen des Umschlagsintervalls berechneten Halbwertstufe ($p_{H(^1/_2)}$) wird auf die Anwendbarkeit der modifizierten Ostwaldschen Theorie der Indikatoren geschlossen. Daß die jener Berechnung zugrunde liegende Additivität der Extinktionen von Gelbkomponenten und Rotkomponenten vorhanden ist, ist gleichzeitig ein Beweis für die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.
4. Die Ergebnisse der optischen Messungen werden durch Löslichkeitsversuche und andere Hilfsbestimmungen ergänzt und bestätigt.
5. Die gelben Grenzformen der Azo-Indikatoren sind frei von einer Beimischung roter Derivate; dagegen ist Entsprechendes für den roten Grenzzustand nicht zu erweisen, aus verschiedenen Gründen auch nicht wahrscheinlich.
6. Unter der Voraussetzung, daß die elektrisch neutrale Form der amphoteren Indikatoren im wesentlichen aus Zwitterion besteht, werden die Basen- und die Säurenkonstanten der untersuchten Farbstoffe berechnet.
7. Die Indikatoren vom Typus des Methylrot sind azidimetrisch zweiwertig, alle übrigen einwertig. Bei den o′-Carbonsäuren verrät sich der Sekundärprozeß durch einen deutlichen zweiten Umschlag, dessen optische Grundlage in einer hypsochrom wirkenden Ringbildung bei der Entstehung des Kations vermutet wird.
8. Der optische Effekt der Salzbildung bei konstitutiv unveränderlichen Stoffen wird untersucht und in Übereinstimmung mit den herrschenden Vorstellungen über Auxochromie gefunden.

Digitized by Google

9. Für die gelben Grenzformen der Azo-Indikatoren wird azoide Struktur sehr wahrscheinlich gemacht, die Annahme chinoider Konstitution daher verworfen.

Unsere Untersuchungen wurden durch Zuwendungen seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wesentlich gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank abstatten.

Marburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, März 1924.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1924.

Nachschrift bei der Korrektur

Nach Abschluß der vorstehenden Arbeit erschienen die spektralphotometrischen Messungen von W. R. Brode (Journ. Amer. Chem. Soc., Bd. 46, p. 581 [1924]; Märzheft). Diese betreffen im wesentlichen Sulfonphthaleine, darunter auch das „Bromphenolblau", aber auch einige andere Indikatoren, wie das Methylrot. Brode teilt seine Ergebnisse in Gestalt von Kurven mit, die unseren „Isobathmen" entsprechen, stellt aber nicht die „molare Extinktion", sondern den Logarithmus der „Durchlässigkeit" (transmittancy) als Funktion der Wellenlänge dar. Obwohl eine Definition seiner „transmittancy" nicht gegeben wird, kann es sich dabei nach dem ganzen Zusammenhange nur um die Größe J/J_0 handeln. Daher zeigen die Kurven Brodes Minima an der Stelle maximaler Extinktion. Rechnet man mit Hilfe der Beziehung

$$\log J_0 - \log J = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

die Werte von Brode auf molare Extinktionskoeffizienten ε um, so erhält man die in folgender kleinen Tabelle unseren Zahlen (in Klammern) gegenübergestellten Werte.

Indikator	Absorpt.-Max. λ_{max} ($m\mu$)	molare Extinktion ε (ha/Mol)
Methylrot	530 (530)	0,363 (0,533)
Bromphenolblau .	592 (587)	0,643 (0,83)
Phenolphthalein .	553 (551)	0,602 (0,31).

Unsere Werte für Phenolphthalein sind einer noch unveröffentlichten Untersuchung von L. Jungfer entnommen.

Digitized by Google

Es zeigt sich also bei recht guter Übereinstimmung in der Lage der Absorptionsmaxima in allen drei Fällen eine auffällige Verschiedenheit der Brodeschen ε-Werte von den unsrigen. Da unsere Ergebnisse auf Beobachtungen verschiedener Bearbeiter, die sich gegenseitig bestätigen, beruhen, und durch Eichversuche an die Messungen von Martens und Grünbaum mit dem gleichen Spektralphotometer angeschlossen sind, habe ich keine Veranlassung, unsere Zahlen für weniger richtig zu halten als diejenigen von Brode, und erwarte von der Zukunft die Aufklärung der bestehenden Differenzen.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß nach einer Privatmitteilung von I. M. Kolthoff unsere Vermutung hinsichtlich einer Verwechslung von Helianthin und Methylorange bei den Versuchen von O. Blüh (siehe Ztschr. f. physik. Chem., Bd. 108, p. 301 [1924]) tatsächlich zutrifft.

Marburg, im Juli 1924.

A. Thiel.

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie
herausgegeben von Professor Dr. A. Eucken, Breslau
Band 18 Heft 4

Über die Darstellung von Natriumcyanid aus Luftstickstoff, Soda und Kohle

von

E. Berl und A. Braune

Mit 5 Figuren im Text

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1925

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1924, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

Die Wichtigkeit des Stickstoffproblems rechtfertigt diese Studie, welche in ihrem ersten Teil eine eingehendere Zusammenstellung des in Betracht kommenden Schrifttums und im zweiten Teil experimentelle Beiträge zum behandelten Gegenstand enthält.

Berl.

Digitized by Google

Digitized by Google

Allgemeiner Teil

Die industrielle Verwertung des Luftstickstoffs wurde erstmalig bei der Herstellung von Cyanverbindungen versucht. Defosses[1]) machte 1828 die Beobachtung, daß Stickstoff bei der Einwirkung auf glühende, mit Alkali durchtränkte Kohle unter Bildung von Cyanverbindungen aufgenommen wird. 1817 hatte schon Zinken[2]) das Vorkommen von Cyankali im Gestell eines ausgeblasenen Hochofens beobachtet und Dawes[3]) bestätigte diese Bildungsweise im Jahre 1835. Vier Jahre später, 1839, wurden in diesem Belange von Lewis Thompson[4]) die ersten Laboratoriumsversuche gemacht. Sie zielten darauf ab, den atmosphärischen Stickstoff dadurch nutzbar zu machen, daß man ihn in Cyanid überführte, indem man Gemische von Kohle, Pottasche und Eisenspänen bei Weißglut mit stickstoffhaltigen Gasen behandelte. Drei Jahre später arbeitete Fownes[5]) in der gleichen Richtung. Er erhitzte Kaliumcarbonat mit reiner Zuckerkohle im Stickstoffstrom und erhielt beträchtliche Mengen Cyankali. Bei Rotglühhitze betrug die in Cyanid verwandelte Menge 11 bis 12 Prozent der angewandten Pottasche. Wenn dagegen die Temperatur bis zur Weißglut erhöht wurde, so zeigte sich eine viel bedeutendere Cyanidbildung. Mit Natriumcarbonat erhielt er bei sonst gleichen Bedingungen schlechtere Ausbeuten.

Trotz dieser Erfolge wurde die Überführbarkeit des atmosphärischen Stickstoffs in Cyanid von den bedeutendsten Chemikern der damaligen Zeit in Zweifel gezogen. Berzelius[6]) bemerkte zu den Versuchen Thompsons, daß es fraglich wäre, ob die Quantität des Cyans größer sei als die Menge des in den Kohlen enthaltenen Stickstoffs für sich zu erzeugen imstande sei. Erdmann und Marchand[7]) konnten beim Arbeiten nach

---

[1]) Ann. Chim. et Phys., Bd. 38, p. 158 (1828).
[2]) Journ. f. prakt. Ch., Bd. 25, p. 246 (1842).
[3]) ZS. f. angew. Ch., Bd. 3, p. 173 (1890).
[4]) Dingl. Journ., Bd. 73, p. 281 (1839).
[5]) Journ. f. prakt. Ch., Bd. 26, II, p. 412 (1842).
[6]) J. B., Bd. 21, H. II, p. 80 (1842); Journ. f. prakt. Ch., Bd. 26, p. 413 (1842).
[7]) Journ. f. prakt. Ch., Bd. 26, p. 407 (1842).

Digitized by Google

Fownes Angaben kein Cyanid erhalten. Ihre Auffassung geht dahin, daß die Cyanbildung, so wie sie von Fownes angegeben ist, wohl stattfinden könnte, aber nicht ohne die Erfüllung gewisser Bedingungen, welche noch nicht genau festgelegt worden seien. Erst durch die klassischen Untersuchungen von Bunsen und Playfair[1]) über den Hochofenprozeß wurde einwandfrei festgelegt, daß das Cyankalium im Hochofen durch Einwirkung des Stickstoffs der Gebläseluft auf Alkali und Kohle bei Weißglut entsteht[2]). Sie erhitzten ein Gemenge von Zuckerkohle und Kaliumkarbonat und leiteten das einemal Kohlendioxyd, das anderemal Stickstoff darüber. Im ersten Falle wurde keine Spur von Cyanverbindungen erhalten, bei Einwirkung von Stickstoff dagegen trat, wenn die Mischung auf hohe Temperatur erhitzt wurde, unter lebhafter Absorption des Stickstoffs eine reichliche Sublimation von Cyankalium ein.

Man knüpfte an diese Beobachtung große Hoffnungen; auch Bunsen selbst glaubte, daß sie die Basis zu einer neuen Herstellungsweise für Cyankalium geben würde. Trotzdem scheiterten die mit großer Zähigkeit fortgeführten und in großem Maßstabe angestellten Versuche, und zwar in der Hauptsache an der Frage des Ofenmaterials, dessen rasche Zerstörung den Prozeß zu sehr verteuerte. Hier sind auch die Versuche von Newton[3]) zu nennen, der als erster (1843) ein Patent auf diesen Gegenstand nahm. Es zielte darauf ab, die aus den Schwefelsäurekammern kommenden Gase, nachdem sie durch Ferrosulfatlösung und Kalkmilch gereinigt waren, über ein hocherhitztes Gemisch von Kohle und Pottasche zu leiten und auf diese Weise Cyanide zu gewinnen. Der umfangreichste Versuch zur praktischen Durchführung der Cyanidsynthese wurde von Possoz und Boissière[4]) unternommen. Deren Verfahren war eine Kombination des Vorschlags von Bunsen, einen Hochofen mit abwechselnden Schichten von Kohle und Alkali zu beschicken, mit Newtons Methode. Holzkohle wurde mit 20 bis 30 Prozent Kalilauge getränkt und darauf bei Weißglut in senkrechten Retorten mit Rauchgasen behandelt. Die Fabrikation war kontinuierlich. In demselben Maße als die verarbeitete Beschickung von unten abgezogen wurde, ergänzte man den Retorteninhalt von oben aus. Die erste Fabrik wurde in Grenelle bei Paris im Jahre 1843 mit einer Jahresproduktion von 15 Tonnen angelegt, jedoch schon im Jahre 1844 von den Unternehmern nach Newcastle upon Tyne verlegt, wo sie von einer englischen Gesellschaft weiter betrieben wurde.

---

[1]) Journ. f. prakt. Ch., Bd. 42, p. 397 (1847).
[2]) Siehe hierzu D.R.P. 350628 von H. Koppers.
[3]) Dingl. Journ., Bd. 95, p. 293 (1845).
[4]) Dingl. Journ., Bd. 107, p. 444 (1848).

Digitized by Google

Trotz einiger Verbesserungen, die von Possoz selbst, von Armengaud[1]) und Ertel[2]) und dem englischen Chemiker Barmwell[3]) an dem Verfahren gemacht wurden, wurde die Fabrik 1847 geschlossen wegen mangelnden Absatzes und zu hoher Produktionskosten, die durch raschen Apparaturverschleiß und Kaliverluste infolge Verdampfung bei der hohen Temperatur bedingt waren.

Nach diesen wenig ermutigenden Erfahrungen ruhten die industriellen Versuche eine Reihe von Jahren und die Tätigkeit auf diesem Gebiete beschränkte sich auf Beobachtungen im Laboratorium. So bestätigte Riecken[4]) die Befunde von Bunsen und Playfair und stellte fest, daß man zur Erzielung hoher Ausbeuten vorteilhaft den Stickstoff vorwärmt. Nach Langlois[5]) eignen sich feuchter wie trockener Stickstoff gleich gut zur Cyanisierung. Bleioxyd ist der Reaktion nach seiner Ansicht schädlich. Auch Delbrück[6]) führte Versuche der Cyanidsynthese aus. Er ist der erste gewesen, der aus metallischem Kalium Cyanid hergestellt hat, indem er Stickstoff mit Kohlendioxyd gemischt über glühendes Kalium leitete.

Einen wesentlichen Fortschritt in industrieller Beziehung brachte die 1860 von Margueritte und de Sourdeval[7]) gemachte Beobachtung, daß Baryt gegen Stickstoff aktiver ist als Pottasche, da er weder schmelzbar noch flüchtig ist. Ersteres verhindert die äußere Verflüssigung der Masse, wodurch die Wirkung der Gase auf das Innere behindert wird, und letzteres verhütet Verluste durch Verdampfung, was beides bei Anwendung von Pottasche große Übelstände sind. Das Verfahren bestand darin, daß ein Gemisch von Witherit, Sägemehl und Steinkohlenpech, mit oder ohne Zusatz von Eisenfeile, in tönernen Retorten stark geglüht wurde, wobei Ätzbaryt entstand. Über diese poröse Masse wurde dann Generatorgas geleitet, wodurch sich Cyanbarium bildete. Dieses ließen die Erfinder auf 300° abkühlen und leiteten Wasserdampf hindurch, worauf der gebundene Stickstoff als Ammoniak abgespalten wurde und Barythydrat zurückblieb, das in den Betrieb zurückkehrte.

Das Verfahren von Margueritte und Sourdeval mußte nach einigen Betriebsjahren wegen zu hoher Kosten aufgegeben werden. Immerhin bedeutet es in der Geschichte unseres Gegenstandes insofern sehr viel,

---

[1]) Dingl. Journ., Bd. 129, p. 111 (1853).
[2]) Dingl. Journ., Bd. 120, p. 77 (1851).
[3]) Dingl. Journ., Bd. 104, p. 446 (1847).
[4]) Dingl. Journ., Bd. 121, p. 286 (1851).
[5]) Dingl. Journ., Bd. 149, p. 56 (1858).
[6]) Journ. f. prakt. Ch., Bd. 41, p. 161 (1847).
[7]) C. r., Bd. 50, p. 1100 (1860); Dingl. Journ., Bd. 157, p. 73 (1860).

Digitized by Google

als seither bis auf unsere Tage (das schwedische Verfahren von Thorsell) fast immer Baryt als Basis für die Gewinnung von Cyanverbindungen verwendet wurde.

Der Cyanidprozeß hat im Laufe der folgenden Jahre zahlreiche Modifikationen erfahren, von denen nur diejenigen angeführt werden sollen, die Neues auf diesem Gebiete bringen.

Während Possoz und Boissière zur Durchführung des Verfahrens Weißglut für notwendig hielten, hat im Jahre 1878 Weldon[1]) darauf hingewiesen, daß die Ausbeuten besser ausfallen, wenn niedrigere Temperaturen als bisher angewandt werden. Die zweckmäßigste Temperatur soll bei Rotglut liegen. Er verwendet zur Durchführung seines Verfahrens die in der Leblanc-Sodafabrikation üblichen Revolveröfen.

Das Verfahren von Margueritte und Sourdeval ist später von Mond[2]) aufgenommen worden, der auf diese Weise das für den Solvay-Sodaprozeß benötigte Ammoniak gewinnen wollte. Er wandte das Bariumkarbonat fein gepulvert und mit Kohle innigst gemengt an. Das Ganze wurde mit Teer angerührt und zu Briketts gepreßt. Um die Masse schwer schmelzbar zu machen, setzte man ihr gegebenenfalls noch Carbonate des Calciums, Strontiums oder Magnesiums zu. Die Mischung bestand aus 32 Teilen Bariumcarbonat, 8 Teilen Holzkohle oder Koks und 11 Teilen Pech. Die Briketts wurden zunächst in reduzierender Flamme erhitzt bis das Bindemittel verkohlte und das Bariumcarbonat in Oxyd übergeführt war und dann in Stücke zerschlagen. Diese wurden in Ringöfen, in deren Kammern Chamotteretorten eingesetzt waren, bei 1100 bis 1400° mit stickstoffhaltigen Gasen z. B. den aus den Kohlensäureabsorptionsapparaten des Ammoniaksoda-Verfahrens austretenden Gasen oder Generatorgas behandelt. Nach Abkühlung auf 500° wurde über die Reaktionsmasse Wasserdampf geleitet, um Ammoniak zu gewinnen, oder nach weiterer Abkühlung auf 300° die Briketts mit Wasser ausgelaugt zur Gewinnung von Cyanverbindungen.

Das Verfahren wurde in großem Maßstabe versuchsweise zur Ausführung gebracht, hat sich aber, trotzdem der Betrieb namentlich mit von Mond konstruierten Apparaten sehr ökonomisch geleitet werden konnte, nicht behaupten können. Die erforderlichen dünnwandigen Retorten waren nicht widerstandsfähig genug, und obwohl Mond später mit Retorten ähnlich den in Zinkhütten benutzten Muffeln bessere Resultate erzielt hat, so hat er doch das Verfahren aufgegeben, weil er die Rentabilität desselben bezweifelte.

---

[1]) Engl. Pat. 3621 v. 1878; Chem.-Ztg., p. 549 (1879).
[2]) D.R.P. 21075 v. 1882.

Digitized by Google

Sehr ähnlich dem eben besprochenen Ammoniakverfahren ist das von A. und L. Brin[1]), bei welchem zum ersten Male reiner Stickstoff angewandt wurde, und gleichzeitig Bariumsuperoxyd gewonnen werden sollte. Es wurde hiebei in zwei Reihen von Retorten gearbeitet. Die einen waren mit Bariumoxyd beschickt und wurden auf eine Temperatur von 600° gehalten, um den Sauerstoff der übergeleiteten Luft unter Bildung von Superoxyd aufzunehmen. Der auf diese Weise gewonnene Stickstoff trat dann in die zweite Retortenreihe, die auf 800° erhitzt war, und eine Barytkohlemischung enthielt. Auf diese Weise wurde der Baryt vollständig in Cyanid übergeführt, das nach Abkühlung auf 300° mit Wasserdampf in Ammoniak, Bariumhydroxyd und Kohlensäure umgesetzt wurde.

T. B. Fogarty[2]) läßt durch trockenes, zur starken Rotglut erhitztes Generatorgas in einem Turm ein inniges Gemenge von sehr fein zerkleinertem Alkali mit Kohlepulver herabfallen, oder er leitet ein Gemisch von Luft und Dampf durch glühende Kohlen und läßt dann das stickstoffhaltige Gas eine auf Weißglut erhitzte Retorte passieren, die gepulverte Kohle und Alkali enthält. Die gebildeten Cyanide sollen auf diese Weise durch den Wasserdampf gleich in Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Alkali zerlegt werden.

de Lambilly[3]) versucht die Cyanisierung so durchzuführen, daß er den Kohlenstoff in statu nascendi auf Stickstoff einwirken läßt. Gleiche Teile von Stickstoff (durch glühendes Kupfer von Sauerstoff befreite Luft) und Leuchtgas, dem ein großer Teil des in Form von Kohlenwasserstoffen vorhandenen und sämtlicher freier Wasserstoff durch das bei der Stickstoffgewinnung erhaltene Kupferoxyd entzogen ist, werden gemischt und durch Ätzkalk von Kohlendioxyd und Wasserdampf befreit. Dieses Gasgemisch wird mit einem Überdruck von etwa 10—15 cm Quecksilbersäule über ein auf Weißglut erhitztes Gemenge der Karbonate des Kaliums, Natriums oder Bariums mit Kohle und Kalk geleitet. Auf ein Kilogramm-Äquivalent Alkali kommen 20 kg Kohle und ebensoviel Kalk zur Anwendung. Zur besseren Wärmeleitung und Zersetzung der Kohlenwasserstoffe setzt Lambilly dem Reaktionsgemisch Metallgranalien von Eisen, Nickel oder Kobalt zu. Um den schädlichen Einfluß des Kohlenoxyds auszuschalten, läßt er die Reduktion der Carbonate und Oxyde zeitlich und räumlich von der Cyanisierungsperiode getrennt vor sich gehen. Die erforderlichen Kohlenwasserstoffe will de Lambilly durch trockene Destillation von Holz, Torf oder Steinkohle usw. erzeugen. Nach einem später genommenen

---

[1]) D.R.P. 15298 v. 1881 u. Engl. Pat. 5802 v. 1883.
[2]) Engl. Pat. 5371 v. 1883 u. 13746 v. 1887.
[3]) D.R.P. 63722 v. 1890.

Digitized by Google

Patent[1]) mischt er dem Stickstoff noch Ammoniak bei, um den Stickstoff in statu nascendi zur Reaktion zu bringen. Zur Karburierung des Gases läßt er das Stickstoff-Leuchtgas-Gemisch durch Retorten streichen, die mit flüssigen Kohlenwasserstoffen getränkte Kohlenstücke oder Kohle und Pech enthalten und je nach der Art des angewandten Kohlenwasserstoffs auf 50—300° erhitzt werden.

Die gebildeten Cyanide werden mit der theoretisch erforderlichen Wassermenge behandelt und nach 24- bis 28stündigem Einwirken das Ammoniak durch Erhitzen abgetrieben. Die Zerlegung erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$CNK + 2H_2O = HCOOK + NH_3.$$

Ist die Zersetzung beendet, so ist die Masse genügend ausgetrocknet, um nach erneuter Zugabe von Kohle in den Cyanisierungsapparat zurückzukehren.

Das Verfahren von Petschow[2]) basiert ebenfalls auf der Verwendung von Kohlenwasserstoffen. Die Verluste bei der Cyanidsynthese, die dadurch eintreten, daß sich ein Teil des durch die Kohle herausreduzierten Alkalimetalles, ehe es in Cyanid übergehen kann, als solches verflüchtigt, will er dadurch vermeiden, daß er von vornherein der Schmelze keine Kohle zusetzt, sondern zugleich mit dem Stickstoff, der nicht sauerstoffrei zu sein braucht, Kohlenwasserstoff oder Kohlenstaub einbläst. Hierbei ist ein Überschuß von letzterem sorgfältig zu vermeiden. Nach seinen Angaben schmilzt man ein Gemisch von fertigem Cyanid und Alkali in bedeckten Tiegeln nieder und leitet dann Stickstoff oder Ammoniak ein. Zur besseren Ausnutzung der Gase schaltet er zwei Tiegel hintereinander.

Dicksen[3]) und Young[4]) verwenden atmosphärische Luft, die mit Kohlenwasserstoffdämpfen und Kohlenstaub beladen über das zu cyanisierende Gemisch geführt wird.

Bemerkenswert ist der Vorschlag von Pfleger[5]), nicht völlig sauerstofffreien Stickstoff zu verwenden. Nach seiner Ansicht verläuft der Prozeß rascher, wenn die Cyanidbildung räumlich und zeitlich mit der Verbrennung gewisser Kohlemengen zusammenfällt.

Schon Thompson[6]) hatte bei seinem Cyanidverfahren der Reaktionsmasse Eisen zugesetzt in der Absicht, die Reaktionstemperatur herabzumindern. Er scheint der erste gewesen zu sein, der den günstigen

---

[1]) D.R.P. 69316 v. 1892.
[2]) D.R.P. 94114 v. 1896.
[3]) Am. Pat. 370768 v. 1887.
[4]) Engl. Pat. 24856 v. 1893
[5]) D.R.P. 88015.
[6]) vergl. S. 5.

Digitized by Google

Einfluß metallischen Eisens auf den Reaktionsverlauf erkannt hat. Doch hat diese Entdeckung später wenig Beachtung gefunden. Erst Alder[1]) machte wieder auf diese Erscheinung aufmerksam. Er empfiehlt außer Eisen noch andere carbidbildende Metalle, die in der Hitze auch den Schwefel kräftig binden, wie Nickel, Mangan, Kobalt, Zink oder Kupfer zuzugeben. Zur Entfernung des Schwefels verwendet er auch Kalk. Um das Eisen möglichst aktiv zu machen und in der Masse gleichmäßig zu verteilen, setzt er es in Form von Ferrochlorid oder Sulfatlösung der Alkalikohlemischung zu, trocknet und glüht im Wasserstoffstrom. Den erforderlichen Stickstoff, der unter geringem Überdruck zur Anwendung kommt, erzeugt Alder dadurch, daß er Rauchgase oder Luft durch Alkalisulfid- oder Bariumsulfidlösung leitet, oder die beim Cyanidprozeß resultierenden Gase durch Verbrennen in ein Kohlendioxyd-Stickstoff-Gemisch überführt und die Kohlensäure durch Einpressen in Wasser entfernt. Ferner empfiehlt er, dem Stickstoff Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe beizumischen.

Um der raschen Zerstörung der Reaktionsgefäße vorzubeugen, schlagen Swan und Kendall[2]) vor, Nickelretorten zu verwenden, diese in Chamottegefäße einzubetten und den Zwischenraum mit Wasserstoff gefüllt zu halten. Dadurch soll einmal das feuerfeste Material gegen die Einwirkung der Schmelze, anderseits das Metall gegen die schädlichen Rauchgase geschützt werden. Vor allem aber interessiert hier die Angabe, daß bei diesem Verfahren Wolfram, Titan, Molybdän, Chrom, Mangan oder Uran als Katalysatoren zugesetzt werden sollen. Nach einem neueren Patent[3]) führen die Autoren geschmolzenes Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -Hydroxyd in den unteren Teil einer kegelstumpfförmigen, mit Kohle beschickten Reaktionskammer und blasen gleichzeitig Stickstoff ein. Die Temperatur soll 1300° betragen. Cyaniddämpfe werden durch das bei der Reaktion auftretende Kohlenoxyd fortgerissenen und in einem auf der Reaktionskammer aufgesetzten, ebenfalls kegelstumpfförmigen Verdichter kondensiert. Nach beiden Verfahren wird das fertige Cyanid in schmelzflüssiger Form gewonnen. Die Ausbeute soll bis zu 95 Prozent des angewandten Alkalis betragen, das Cyanid vollkommen rein sein.

Während bei dem Alderschen Verfahren das Eisen lediglich die Funktion hat, den Schwefel zu binden und den Stickstoff auf das Alkali zu übertragen, übernimmt es bei H. W. Lamb[4]) die Aufgabe, selbst den Stickstoff

[1]) D.R.P. 12351 v. 1880; 18945 v. 1881; 32334 v. 1884.
[2]) D.R.P. 87780.
[3]) D.R.P. 244196 v. 1910.
[4]) Am. Pat. 1123763 v. 1915; Chem.-Ztg. Rep. 282 (1915).

Digitized by Google

zu binden und als Cyanid festzuhalten. Lamb findet, daß ungesättigte Metallcarbide wie z. B. FeC_2 besonders befähigt seien, den atmosphärischen Stickstoff zu binden, gemäß dem Vorgang:

$$FeC_2 + N_2 = Fe(CN)_2.$$

Auch bei Gemengen von Carbiden ist dies der Fall. Zur Herstellung des Eisencarbids soll Eisenoxyd mit Koks oder Kohle in geeigneten Mengen kontinuierlich einem länglich geformten Schachtofen zugeführt werden. Zur Beheizung dient Generatorgas. Im oberen Ofenteil erfolgte die Reduktion des Eisenoxyds und die Carbidbildung. In der heißesten Zone trifft das Carbid geschmolzen mit kohlendioxyd- und sauerstoffreiem Stickstoff zusammen, der oberhalb 1150° unter Cyanidbildung aufgenommen wird. Der Stickstoff wird mit einem Überdruck von 1 Atm. eingeblasen. Das gebildete Cyanid wird nach Erkalten mit Wasserdampf nach folgender Gleichung zersetzt:

$$Fe(CN)_2 + 4H_2O = FeCO_3 + 2NH_3 + CO + H_2.$$

Das Verfahren von Erlwein[1]) ist dem Lambschen Verfahren ähnlich.

Nach neueren Patenten von Kaiser[2]) gelangen als Katalysatoren Metallegierungen wie Eisenmangan zur Verwendung. Poröse Stoffe wie Koksklein oder Bimsstein sollen für gute Verteilung der Reaktionsmasse sorgen, die in Graphitretorten mit Stickstoff, der unter Druck eingeleitet wird, bei Temperaturen von 900 bis 1400° behandelt wird. Als Base wird Bariumcarbonat oder Bariumoxyd verwandt. Die Ausbeute an Cyanid wird zu 90—95 Prozent angegeben.

Auch die Badische Anilin- und Sodafabrik hat das Bariumverfahren von Margueritte und Sourdeval wieder aufgenommen und verschiedene Patente auf diesen Gegenstand erhalten. Nach ihrem D.R.P. 197394 kann man Bariumcyanid aus Bariumcyanamid in der Weise erhalten, daß man Cyanamid unterhalb 1200° mit Kohlenwasserstoffen, Generatorgas u. dgl. behandelt. Das nach dem Verfahren von Margueritte und Sourdeval stets neben dem Bariumcyanid entstehende Bariumcyanamid wird dadurch in Cyanid übergeführt, daß man die Reaktionsmasse in üblicher Weise bei hoher Temperatur mit stickstoffhaltigen Gasen behandelt und hierauf während der Abkühlung kohlenstoffhaltige Gase einführt. Der umkehrbare Vorgang:

$$Ba(CN)_2 \rightleftarrows BaCN_2 + C$$

[1]) D.R.P. 199973 v. 1906.

[2]) Franz. Pat. 454237 u. 454238; ZS. f. angew. Ch., Bd. 27, p. 42 (1914).

Digitized by Google

vollziehe sich hierbei wegen der hohen Aktivität der aus den Kohlenwasserstoffen abgeschiedenen Kohle von rechts nach links. Bei minder aktiver Kohle und hohen Temperaturen überwiegt jedoch die Spaltung des Cyanids[1]). Ein französisches Patent[2]) derselben Firma bezieht sich auf die Gewinnung von Ammoniak aus den Cyaniden der Erdalkalimetalle. Die Cyanide werden im Autoklaven bei 150° so lange mit Wasser behandelt, bis der Druck konstant bleibt, die Verseifung also beendet ist. Auf diese Weise soll eine quantitative Umsetzung zu Ammoniak möglich sein, während bei der Behandlung mit Wasserdampf bei 300—500° neben Ammoniak auch Kohlenoxyd, Wasserstoff und freier Stickstoff entstehen; bei hochprozentigen Cyaniden bildet sich auch Ammoniumcyanid, welches durch Abdestillieren verloren geht. Als Nebenprodukt erhält man ameisensaures Barium, das auf Ameisensäure verarbeitet werden kann.

Es ist auch vorgeschlagen worden, die Cyanidsynthese in elektrischen Öfen auszuführen. Zuerst ist es wohl Readmann[3]) gewesen, der den Prozeß in einem elektrischen Ofen durchzuführen versucht hat, und zwar in einem Lichtbogenofen. Der Ofen war derart konstruiert, daß sich der Lichtbogen zwischen der aus einer Mischung von 5 Teilen Barytsalz und 1 Teil Koks oder Holzkohle bestehenden Beschickung und einer über dieser angebrachten Elektrode bildete. Der Betrieb war kontinuierlich. In den Reaktionsraum wurde entweder Stickstoff oder Generatorgas eingeleitet.

Im Jahre 1897 hat sich Mehner[4]) einen elektrischen Schachtofen zur Ammoniakgewinnung patentieren lassen. Die Beschickung aus Kohle und Alkalien oder Erdalkalien bestehend, sinkt bei dessen Anwendung allmählich nach unten, während von oben Luft zugeführt wird. Die Cyanidämpfe werden hinter der Zone der Elektroden, also noch innerhalb oder dicht unterhalb der heißesten Zone abgeführt und in einem Kühler verdichtet, in den nach genügender Abkühlung ein Dampfstrom eingeleitet werden kann.

Ein neueres Verfahren dieser Art ist das von Lindblad[5]). Es arbeitet wie jenes von Mehner in einem elektrischen Schachtofen. Dieser ist den elektrischen Hochöfen nachgebildet. Die Beschickung besteht aus Kaliumcarbonat oder -hydrat und Holzkohle. In gleicher Weise kann auch Cyannatrium erhalten werden, während zur Herstellung von Bariumcyanid höhere Temperaturen erforderlich sind. An Stelle von Alkalicarbonat oder

---

[1]) D.R.P. 190955 v. 1906 beschreibt einen zur Durchführung der Reaktion geeigneten Ofen.

[2]) Franz. Pat. 372714 u. Engl. Pat. 22038 v. 1906 u. Am. Pat. 914468.

[3]) Engl. Pat. 6621 v. 1894.

[4]) D.R.P. 92810 v. 1895; B. Ber., Bd. 23, p. 3388 (1890) (Abbildung des Ofens).

[5]) D.R.P. 293904 v. 1914 (Abbildung des Ofens Chem.-Ztg. (1920), p. 944).

Digitized by Google

-hydrat können nach Lindblad[1]) auch Alkalisilikate, wie Feldspat, Glimmer oder Alaunschiefer verwendet werden. In diesem Falle wird der Beschickung ein Zuschlag von Kalk oder kalkhaltigen basischen Verbindungen gegeben, um Tonerde und Kieselsäure zu binden. Wie bei Mehner entweicht auch hier das Cyanid dampfförmig und wird in einem Kühler verdichtet.

In diesem Zusammenhang ist noch ein älteres Verfahren von Mehner zu nennen[2]). Es ist namentlich deshalb von Interesse, weil man, wie später dargetan wird, in neuester Zeit darauf zurückgegriffen hat, um Cyan und Oxamid darzustellen. Mehners Verfahren bezweckte die Gewinnung von Cyangas durch Elektrolyse einer feuerflüssigen Cyanidschmelze, wobei die Regenerierung des verbrauchten Cyanids durch Zufuhr von Stickstoff zur heißen Kohlekathode bewerkstelligt werden sollte. Es trifft an der Kathode metallisches Natrium in statu nascendi mit Stickstoff und Kohle zusammen, so daß die Bedingungen des Cyanidprozesses gegeben wären. Soll das Cyan nicht abgeleitet, sondern im Apparat selbst unmittelbar gebunden werden, so schaltet man der Cyanidschmelze an der Anode, von der Kathodenschmelze durch ein Diaphragma getrennt, z. B. Natriumchlorid vor, so daß Natriumcyanid und Chlor entstehen.

Ein drittes Verfahren von Mehner[3]) wollte eine der Hauptschwierigkeiten des Cyanidprozesses durch Zufuhr der für die endotherme Reaktion nötigen Wärmemenge durch glutflüssige Schlacke beseitigen. Zwei Liter dieser Schlacke pro Sekunde sollen der Leistung eines elektrischen Ofens von 1000 PS äquivalent sein. Zur Durchführung der Reaktion sollte ein Schachtofen dienen, der noch den Vorteil langer Lebensdauer haben sollte, da die in der Mitte herabfließende alkalische Schlacke die Ofenwände nicht berührte.

Bevor die neuesten technischen Verfahren der Stickstoffbindung über das Cyanid geschildert werden, muß noch eine Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiete erwähnt werden, zumal diese ausschlaggebend für die Weiterentwicklung des Verfahrens gewesen sind. Zuerst ist hier eine Mitteilung von Possoz[4]) zu nennen. Er stellte fest, daß die Reaktion bei Anwendung von Soda viel schwieriger verläuft und höhere Temperaturen erfordert als mit Pottasche; Possoz nahm an, daß dies darauf beruhe, daß Soda erst bei höherer Temperatur reduziert wird als Pottasche. Schon früher hatte er bei seinen technischen Versuchen gefunden, daß Wasser-

[1]) D.R.P. 311864; Chem.-techn. Übers., p. 126 (1919).
[2]) D.R.P. 91814 u. 94493.
[3]) D.R.P. 151644 v. 1900.
[4]) Dingl. Journ., Bd. 150, p. 129 (1858).

Digitized by Google

dampfgehalt im angewandten Stickstoff bereits gebildetes Cyanid wieder zersetzt und Kohlenoxyd und Kohlendioxyd im Stickstoff eine schlechtere Ausbeute bedingen als bei Anwendung reinen Stickstoffs.

Ferner hat Drechsel[1]) durch seine Untersuchungen über die Bildungsweise des Cyanids dazu beigetragen, den Reaktionsmechanismus der Cyanisierung von Alkali- und Erdalkali-Kohle-Gemischen aufzuklären. Er hat festgestellt, daß Cyankali im Stickstoffstrom mit metallischem Natrium erhitzt, Natriumkaliumcyanamid gibt:

$$(1) \qquad KCN + \tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{1}{2}Na_2 = KNaCN_2.$$

Cyanamid bildet sich auch beim Glühen von Kaliumhydroxyd und Cyankali oder Bariumcyanid im Stickstoffstrom:

$$(2) \qquad 2KCN + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2CN_2 + K_2CO_3 + H_2.$$

Beim Erhitzen von Bariumcyanid und beim Überleiten von Stickstoff über erhitztes Bariumamalgam entsteht ebenfalls Cyanamid.

Andrerseits kann man auch aus Cyanamid Cyanide erhalten. Glüht man nämlich Natriumcyanamid mit Kohle im Stickstoffstrom, so resultiert Natriumcyanid:

$$(3) \qquad Na_2CN_2 + C = 2NaCN.$$

Je nach den Versuchsbedingungen kann demnach Cyanid oder Cyanamid vorherrschen. An dieser Stelle sei auch eine Mitteilung von Stähler[2]) erwähnt, wonach bei der Bariumcyanidsynthese unter hohem Druck überhaupt kein Cyanamid, sondern nur Cyanid entsteht, während bei gewöhnlichem Druck stets größere Mengen von Cyanamid gebildet werden.

Die Anwendung von Druck wirkt auch nach Untersuchungen Hempels[3]) günstig auf den Reaktionsverlauf. Nach seinen Angaben erzielt man durch Druckerhöhung einen viel energischeren Verlauf der Reaktion. Ferner folgert er aus seinen Versuchen, daß Kalium eine größere Neigung hat, die direkte Vereinigung von Stickstoff mit Kohlenstoff zu bewirken als Barium. Stähler erzielte bei einem Druck von 60 Atm. eine Ausbeute von 95 Prozent und mehr an Kaliumcyanid, während er bei Druck von 1 Atmosphäre nur Spuren von Cyanid erhielt.

Täuber[4]) hat nachgewiesen, daß die Anwesenheit von Kohle für die Bildung von Cyaniden aus atmosphärischem Stickstoff nicht erforderlich

[1]) Journ. f. prakt. Ch., Bd. 21, p. 82, 87 u. 90 (1880).

[2]) B. Ber., Bd. 49, p. 2292 (1916); s. a. Engl. Pat. 200902 (1922) der Du Pont de Nemours et Co.

[3]) B. Ber., Bd. 23, p. 3390 (1890).

[4]) B. Ber., Bd. 32, p. 3150 (1899).

Digitized by Google

ist, daß vielmehr die Anwesenheit von Eisen allein die Bildung derselben aus Alkalicarbonat und Stickstoff bewirkt. Von den anderen untersuchten Metallen — Kupfer, Nickel, Chrom, Wolfram und Magnesium — zeigte das Magnesium die größte, allerdings im Verhältnis zum Eisen nur minimale, katalytische Wirksamkeit, während Kupfer vollkommen wirkungslos blieb.

Gelegentlich einer Untersuchung der Azotierungsreaktion des Calciumcarbids hat Caro[1]) folgendes ermittelt:

Der Verlauf der Azotierungsreaktion ist ein verschiedener, je nach der Natur des angewandten Carbids bzw. der angewendeten Temperaturen. Als Hauptprodukt der Reaktion entstehen die Erdalkalisalze des Cyanamids, z. B. Calciumcyanamid und die normalen Cyanide. Welches von diesen Produkten überwiegt, richtet sich nach deren Beständigkeit. Bei Anwendung von Calciumcarbid und der anzuwendenden Reaktionstemperatur, d. i. nicht die Temperatur, bei welcher die Reaktion beginnt, sondern diejenige, welche während der exothermen Stickstoffeinwirkung entsteht, bildet sich fast ausschließlich Calciumcyanamid, bei niedrigerer Temperatur bzw. Mischung mit Zusätzen, welche die Temperatursteigerung behindern, auch Cyanid.

Bariumcarbid gibt bei Temperaturen, bei denen die Einwirkung des Stickstoffs beginnt, Cyanid neben Cyanamid, bei etwas gesteigerter Temperatur vorzugsweise Cyanamid, bei sehr hohen Temperaturen, z. B. im elektrischen Ofen fast ausschließlich Cyanid.

Der Verlauf der Reaktion ist nicht eindeutig geklärt. Es kann angenommen werden, daß die Bildung des Cyanamids primär nach der Gleichung:

(1) $$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

erfolgt; es ist aber auch die Annahme berechtigt, daß sich primär Cyanid bildet;

(2) $$CaC_2 + N_2 = CaC_2N_2$$

und dieses unter dem Einflusse des Stickstoffes in Cyanamid übergeht.

(3) $$CaC_2N_2 + \tfrac{1}{2}\,N_2 = CaCN_2 + CN.$$

Es ist wahrscheinlich, daß beide Reaktionen, je nach den herrschenden Temperaturen, nebeneinander verlaufen, denn die Reaktionsprodukte aus Carbid und Stickstoff enthalten oft mehr als 100 Prozent des nach Gleichung (1) gebundenen Stickstoffs und außerdem stickstoffhaltige Kohle.

[1]) ZS. f. angew. Ch., Bd. 19, p. 1577 (1906).

Digitized by Google

Durch die Erfindung von Landis (A. P. 1359257, übertragen an die American Cyanamid Company) sind nunmehr die Cyanide aus Cyanamiden leicht zugänglich, indem man Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) mit einem Erdalkalicarbid (CaC_2) und einem Flußmittel (CaO) erhitzt und unmittelbar nach der Cyanbildung auf unter 400° abkühlt. Landis beschreibt in den Trans. Amer. Electr. Soc., Bd. 37, p. 653, 1920 (ref. Chem. Zentralbl., Bd. IV, p. 653, 1921) dieses im Lichtbogenwiderstandsofen auszuführende Verfahren, das Rohcyanide von 36—37 und etwa 45% NaCN-Gehalt liefert.

Kühling[1]) hat versucht, die relativen Mengen von Erdalkalicyanid bzw. -cyanamid zu ermitteln, welche bei Temperaturen von 900—1400° entstehen. Aus seinen Versuchen geht hervor, daß die Tendenz zur Stickstoffaufnahme vom Bariumcarbonat über Strontium- zum Calciumcarbonat scharf abfällt. Das Barium bildet vorzugsweise Cyanid, das Calcium in der Hauptsache Cyanamid, während das Strontium eine Mittelstellung einnimmt.

Zusätze der entsprechenden Chloride erleichtern die Stickstoffaufnahme; doch zeigt sich bei den bariumhaltigen Gemischen, daß die Erleichterung nur durch geringe Chloridmengen bewirkt wird. Bei Anwesenheit größerer Mengen (30 Proz. Chlorid) sinkt die Prozentzahl des aufgenommenen Stickstoffs wieder. Die Strontium- und Calciumcarbonat-Kohle-Gemische zeigen diese Verringerung der aufgenommenen Stickstoffmengen nicht. Die Ausbeuten an Cyanid bzw. Cyanamid sind im Gegenteil bei Zugabe von 30 Prozent Chlorid höher als bei Anwesenheit von 10 Prozent. Damit übereinstimmend macht sich bei den calciumhaltigen Gemengen die Herabsetzung der zur Einleitung der Reaktion erforderlichen Temperatur durch erhöhten Chloridzusatz deutlich bemerkbar.[2]) Die Änderung der relativen Mengen von Cyanamid und Cyanid durch vermehrten Chloridzusatz ist auch bei den Strontiumcarbonat-Kohle-Gemischen unverkennbar und begünstigt ebenfalls die Bildung von Cyanid.

Beladen des Stickstoffs mit Wasserdampf erhöht die zur Einleitung der Reaktion erforderliche Temperatur. Bei den Barium- und Strontiumcarbonat-Kohle-Gemischen ist die im Vergleich zu den Versuchen mit trockenem Gas bei gleicher Temperatur wesentlich erhöhte Tendenz zur Bildung von Cyanamid unverkennbar.

---

[1]) B. Ber., Bd. 40, p. 310 (1907).

[2]) s. hierzu D. R. P. 163320 von Polzenius, ferner Bredig, Zeitschr. f. Elektrochem., Bd. 13, p. 69, 605 (1907); Foerster u. Jacoby, ebenda, p. 101, 820; Rudolfi, Z. anorg. Chem., Bd. 54, p. 170 (1907).

Digitized by Google

Kühling hat später mit Berkhold[1]) zusammen weitere Cyanisierungsversuche mit Bariumcarbonat-Kohle-Mischungen angestellt und gefunden, daß Zusätze von mehr als 2% Bariumchlorid die Temperatur herabsetzen, bei der von diesen Mischungen Stickstoff absorbiert wird. Bei den Temperaturen hingegen, bei denen auch ohne Zusätze Stickstoff aufgenommen wird, ist eine den quantitativen Verlauf begünstigende Wirkung der Zusätze nicht zu erkennen. Erst bei relativ hohen Chloridzugaben (30 Prozent) tritt eine Verringerung der Cyanidausbeute auf. Die Ausbeute an Cyanamid erscheint durch Chloridzusätze durchgehend verringert.

Der Reaktionsmechanismus der Bariumcyanidsynthese aus Bariumcarbonat, Stickstoff und Kohle, ist weiterhin von Evans und Napier[2]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Nach ihren Versuchsergebnissen beginnt ein Bariumcarbonat-Kohle-Gemisch bei 900 bis 930° Stickstoff aufzunehmen. Die Absorptionsgeschwindigkeit ist bei dieser Temperatur noch gering, nimmt aber mit steigender Temperatur stark zu. Der größte Teil des Stickstoffs bildet Cyanid und nur 5—10 Prozent Cyanamid. Die Verfasser zeigen, daß die Menge des erzeugten Bariumcyanids von der Menge des übergeleiteten Stickstoffs abhängig ist und beweisen, daß die Reaktion reversibel verläuft, indem sie reines Kohlenoxyd auf eine Mischung von Bariumcyanid und -cyanamid einwirken ließen. Nach zweistündiger Einwirkung bei 960° waren in dem über dem Gemenge befindlichen Gase nur noch 18,3 Prozent Kohlenoxyd und 81,8 Prozent Stickstoff vorhanden, und gleichzeitig war ein Teil des Cyanids in Oxyd übergegangen. Die Stickstoffbindung durch Bariumoxyd-Kohle-Gemische verläuft also nach einer oder den beiden umkehrbaren Reaktionen:

$$BaO + 3C + N_2 \rightleftarrows Ba(CN)_2 + CO \text{ oder}$$
$$BaO + 2C + N_2 \rightleftarrows BaCN_2 + CO.$$

Nach ihren Beobachtungen löst sich Bariumcarbonat in dem leicht schmelzbaren Cyanid auf, so daß die einzelnen Bariumverbindungen keine unabhängigen Phasen, sondern bis zu einem gewissen, noch nicht genau bestimmten Grade eine homogene Schmelze bilden. Das Verhältnis zwischen Kohlenoxyd und Stickstoff in der Gasphase ist daher von der Zusammensetzung der Schmelze abhängig, d. h. der Kohlenoxyd-Gleichgewichtspartialdruck muß mit zunehmender Cyanidkonzentration der Schmelze abnehmen. Verfasser ermittelten bei einigen Temperaturen das Verhältnis zwischen der Zusammensetzung der Schmelze und der Gasphase, indem sie ein Kohlenoxyd-Stickstoff-Gemisch konstanter Zusammensetzung ein-

[1]) B. Ber., Bd. 41, p. 28 (1908).
[2]) Journ. Soc. of Chem. Ind., Bd. 32, p. 467 (1913).

Digitized by Google

mal über Bariumcarbonat-Kohlegemisch, ein zweites Mal über ein solches von Cyanid und Cyanamid leiteten bis Gleichgewicht eingetreten war.

Sind 50 Prozent des Bariums mit Stickstoff verbunden, so tritt eine äußerst starke Reaktionsverzögerung ein. Evans und Napier nehmen an, daß sich ein basisches Cyanid $BaO \cdot Ba(CN)_2$ bildet, dessen weitere Umsetzung nur sehr langsam erfolgt. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß sich bei der Cyanisierung bis zu 1150° kein Cyanid verflüchtigt, während reines Bariumcyanid bei viel niedrigeren Temperaturen bereits verdampft.

Aus ihren Versuchen folgern sie weiter, daß der Gleichgewichtsdruck der Reaktion:

$$BaO + 3C \rightleftarrows BaC_2 + CO$$

bei Gegenwart von wenig Carbid etwa 1 mm Quecksilbersäule betrage. Mit Hilfe des Nernstschen Wärmesatzes berechneten sie die Bariumcarbidbildungswärme und zeigten, daß der von ihnen gefundene Kohlenoxyddruck mit der Theorie annähernd übereinstimmt. Da sich aber die Bariumcyanidsynthese unter weit höheren Kohlenoxyddrucken vollzieht, so halten sie die Zwischenbildung von Carbid für ausgeschlossen.

Schließlich stellten sie noch fest, daß Bariumcyanid bei Erhitzen unter Kohleabscheidung nach folgender Gleichung in Cyanamid übergeht:

$$Ba(CN)_2 \longrightarrow BaCN_2 + C.$$

Diese umkehrbare Reaktion beginnt langsam bei 500° und wird durch fein verteiltes Eisen katalytisch beschleunigt.

In Deutschland stehen zwei Stickstoffbindungs-Verfahren im Vordergrund des Interesses: die synthetische Ammoniakgewinnung nach Haber-Bosch der Badischen Anilin- und Sodafabrik und das Kalkstickstoff-Verfahren von Frank-Caro. Nach ersterem können gegenwärtig nach einer Aufstellung des Stickstoffsyndikats[1]) jährlich rund 300000 Tonnen gebundener Stickstoff erzeugt werden. Die Fabrikation basiert ausschließlich auf Kohle, wird also in der Hauptsache in der Nähe der Kohlenlager zur Durchführung gelangen. Die Kompressionskosten dieser Hochdrucksynthese spielen nur eine untergeordnete Rolle. Der Kalkstickstoffprozeß dagegen verlangt größere Energiemengen, allerdings nur ⅓ jener des Luftverbrennungsverfahrens und wird daher, ähnlich wie die Luftverbrennung, besonders vorteilhaft in Ländern mit ausgiebigen billigen Wasserkräften ausgeführt werden können. Die Erzeugungskapazität Deutschlands nach diesem Verfahren beträgt etwa 100000 Tonnen gebundenen Stickstoffs pro Jahr.

[1]) ZS. f. angew. Ch., Bd. 32, p. 807 (1919).

Digitized by Google

Dazu kommen noch 100000 Tonnen Stickstoff aus der Steinkohlendestillation, während des Krieges sogar etwa 154000 Tonnen. Auf Salpeter umgerechnet ergibt das eine Jahresproduktion von 3000000 Tonnen, eine Produktion, welche die chilenische Höchsterzeugung vom Jahre 1917 mit 2999200 Tonnen[1]) übertrifft.

Das Cyanidverfahren dagegen, das, wie eingangs erwähnt, zu den ältesten Verfahren zählt, den Stickstoff der Luft nutzbar zu machen, tritt bisher stark in den Hintergrund. Ja, man ist sogar versucht, ihm, soweit die Ammoniak- und Salpetersäureerzeugung in Betracht kommt, jede Bedeutung abzusprechen. Man hat allerdings in Amerika während des Krieges auf dieses alte Verfahren wieder zurückgegriffen, in der Absicht, es in großem Maßstabe für die Erzeugung von Ammoniak und Salpetersäure heranzuziehen und das Bucher-Verfahren der amerikanischen Nitrogen Products Company[2]), das hier zu nennen ist, wird von Dr. Charles Parsons sehr günstig beurteilt.

Es besteht darin, daß eine Mischung von gleichen Teilen Soda, Graphit oder Koks und Eisenpulver bei einer Temperatur von 920° in röhrenförmigen, eisernen Retorten mit stickstoffhaltigem Gas, das aus atmosphärischer Luft mittels glühender Kohle bereitet ist, behandelt wird. Die Ausgangsmischung wird in Brikettform in die Retorten gebracht und die cyanisierten Briketts nach Erkalten im Stickstoffstrom weiter verarbeitet, oder man arbeitet so, daß die Cyanide mit den abgesaugten Gasen im Vakuum abdestillieren, wodurch man ohne weiteres ein reines Produkt erhält. Nach einem späteren Patent[3]) leitet Bucher Dämpfe von Alkalimetall (aus Soda und Kohle) mit Stickstoff gemischt bei Temperaturen über 500° über einen Katalysator. Dieser besteht aus einer Mischung von Kohlenstoff mit einer Substanz, die diesen zu lösen vermag, z. B. Eisen.

Die so erhaltenen Cyanide werden entweder durch Auslaugen gewonnen oder mit Wasserdampf zerlegt, wobei Ammoniak entsteht. Cyanate werden durch Einwirken von Kohlensäure und Ammoniak nach der bekannten Wöhlerschen Umsetzung in Harnstoff übergeführt. Durch Elektrolyse des geschmolzenen Cyanids wird ferner metallisches Natrium gewonnen und Cyangas, das durch Salzsäure in Oxamid verwandelt wird. Dieses nimmt beim Erhitzen mit Wasser bei 200° die Elemente des Wassers auf unter

[1]) Chem.-Ztg., 43, p. 414 (1919), u. 44, p. 642 (1920).

[2]) Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 9, p. 233 (1917); Chem.-Ztg., Bd. 42, p. 62 (1918); Ebenda, 44, p. 718, 840 (1920); Chem. Age, Bd. 6, p. 99 (1922); D.R.P. 286086 v. 1912; Weitere Patente der Nitrogen-Products Company: Engl. Pat. 156479 v. 1921; Chem. Zentralbl. II, p. 737 (1921); D.R.P. 329660 v. 1914.

[3]) D.R.P. 332580 v. 1913; Chem. Zentralbl. II, p. 646 (1921); Chem.-Ztg., Repert. (1917), p. 34.

Digitized by Google

Bildung von Ammoniumoxalat. Schließlich werden bei dem Bucher-Verfahren noch Oxalsäure und Ameisensäure gewonnen.

Trotz alledem scheinen die bisher in Betrieb genommenen Anlagen im Versuchsstadium stehen geblieben zu sein[1]). Vermutlich hat man die erwarteten Ausbeuten im Großbetriebe nicht erreichen können. Daß aber heute noch an diesem Stickstoffbindungsproblem weiter gearbeitet wird geht aus verschiedenen Arbeiten, die in neuerer Zeit erschienen sind, hervor[2]). Auch in Dordrecht in Holland hat man nach amerikanischem Muster eine Cyanidfabrik „N. V. Stickstoffbindings Industri Nederland[3])" erbaut, die mit einem Aktienkapital von 10 Millionen Fl. arbeitet und Anfang 1919 den Betrieb aufnehmen sollte. Man wollte vorläufig jährlich 12500 Tonnen[3]) Ammonsulfat erzeugen. Ferner sind während der letzten 10 Jahre auch in Schweden große Anstrengungen gemacht worden, den Cyanidprozeß fabrikmäßig durchzuführen.

Das dort angewandte Verfahren stammt von Thorsell[4]). Die Cyanide werden aus Barium- oder Natriumsalzen unter Zusatz von Eisen in bekannter Weise gewonnen, der hierzu dienende Ofen wird elektrisch geheizt. Interessant und neu an dem Verfahren ist die Gewinnung des zur Reaktion erforderlichen reinen Stickstoffs, die darauf beruht, daß mit Soda alkalisch gemachtes Eisen bei Rotglut der übergeleiteten Luft sämtlichen Sauerstoff entzieht. Zur Regenerierung des in Brikettform angewandten Eisens wird das Oxydationsprodukt mit Wassergas, dem etwas Kohlendioxyd beigemischt ist, reduziert.

Als Katalysator[5]) wird entweder Eisen oder Magnesium, Nickel und Kupfer in Form ihrer Verbindungen benutzt, die keine anderen Beimengungen als Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten und bei Temperaturen unter 550° reduziert sind. Z. B. wird Eisenhydroxyd angewendet, das durch Fällung aus Ferrisulfat mit Ammoniak gewonnen wird.

Die erzeugten Cyanide werden entweder als solche gewonnen, oder nach der oben bei Bucher genannten Arbeitsweise weiter verarbeitet. Das im Reaktionsprodukt noch enthaltene Bariumoxyd[6]) wird durch Abkühlen der Lösung ausgefällt und geht in den Prozeß zurück, während das

---

[1]) Chem. Ind., p. 245 (1919).

[2]) Posnyak u. Merwin, J. Washingt. Acad. of Sci., Bd. 9, p. 28 (1919); Chem. Zentralbl., Bd. IV, p. 362 (1920), u. Ferguson u. Manniug, Journ. Ind. and Engin. Ch., Bd. 11, p. 946 (1919); Chem. Zentralbl., Bd. IV. p. 707 (1920).

[3]) Chem.-Ztg., Bd. 44, p. 675 (1920).

[4]) ZS. f. angew. Ch., Bd. 33, p. 239, 245, 251 (1920).

[5]) Engl. Pat. 151098 v. 1919; Chem. Zentralbl., II, p. 409 (1921).

[6]) D.R.P. 300812 v. 1915.

Digitized by Google

in Lösung verbleibende Cyanid entweder durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht oder durch Wasserdampf im Autoklaven in Ammoniak und Carbonat[1]) zerlegt wird. Das durch Elektrolyse des geschmolzenen Cyanids erhaltene Natrium führt Thorsell, wie es seinerzeit auch Mehner versucht hat, direkt wieder in Cyanid über, indem er es an der Kohlekathode mit Stickstoff zusammenbringt. Was die Cyanisierungstemperatur anbelangt, so hat Thorsell gefunden, daß dieselbe im direkten Verhältnis zu den Siedepunkten der Metalle und im umgekehrten Verhältnis zu deren Atomgewichten steht, so daß Cäsiumcarbonat z. B. bei etwa 600° in Cyanid verwandelt werden könnte.

Die richtige Durchführung des Cyanidverfahrens würde eine geradezu ideale Ausnutzung der Rohstoffe ermöglichen. Die in den Prozeß eingehende Soda verläßt ihn wieder entweder als solche, um von neuem den Kreislauf zu beginnen oder in Form des noch wertvolleren Cyanids. Arbeitet man auf Formiat oder Oxalat, so resultiert als wertvolles Nebenprodukt der gebundene Stickstoff als Ammoniak. Dieses könnte preislich mit dem nach dem Haber-Bosch- oder dem Cyanamidverfahren gewonnenen Ammoniak konkurrieren. Das Verfahren würde besonders wegen des auf diese Weise billig erzeugbaren Cyanids rentabel sein. Während noch Mitte der achtziger Jahre die Weltproduktion an Cyankalium höchstens 100 Tonnen betrug[2]), war sie bis 1890 auf 750 Tonnen gestiegen. Nach Einführung der Cyanidprozesse zur Goldgewinnung machte sich ihr Einfluß auf den Verbrauch an Cyankalium in ganz auffallender Weise geltend. Die Jahresproduktion wuchs derart, daß sie um das Jahr 1900 ca. 8500 Tonnen, und nach einem kurzen Rückgang, im Jahre 1903 zum ersten Male 10000 Tonnen erreichte, wovon 2017 Tonnen auf Deutschland entfielen. Im Jahre 1914 betrug Deutschlands Ausfuhr an Alkalicyanid bereits etwa 6500 Tonnen[3]), wovon etwa ⅓ nach Afrika ging. Während nun die vor dem Krieg wichtigste Cyanidsynthese (Verfahren der Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M.) von Ammoniak ausgeht, ist bei dem Luftstickstoffverfahren die Möglichkeit gegeben, unmittelbar aus atmosphärischem Stickstoff Cyanid herzustellen, während nach Landis (s. S. 17) noch der Umweg über das Cyanamid genommen werden muß.

Noch sind die Untersuchungen auf diesem Gebiete durchaus nicht als abgeschlossen zu betrachten. Vor einiger Zeit sind noch mehrere Arbeiten über die Bindung des Luftstickstoffs als Cyanid erschienen, von denen allerdings die meisten nichts Neues auf diesem Gebiet bringen und

---

[1]) Engl. Pat. 151984 u. 152011 v. 1920; Chem. Zentralbl., II, p. 349 (1921).

[2]) Bertelsmann „Technologie d. Cyanverbindungen", p. 306.

[3]) Chem.-Ztg., Bd. 44, p. 944 (1920).

Digitized by Google

deshalb hier nicht näher erwähnt zu werden brauchen. Einige Beachtung verdient dagegen eine Mitteilung von Posnjak und Mervin[1]), die gezeigt haben, daß man bei genügend hoher Temperatur (975°) die Soda zu metallischem Natrium reduzieren kann. Ferner folgern Ferguson und Manning[2]) auf Grund praktischer Versuche und theoretischer Erwägungen, daß die Reaktion in der Dampfphase nach der Gleichung:

$$2Na + 2C + N_2 \rightleftarrows 2NaCN$$

verläuft.

Ryosaburo Hara[3]) unterzieht das Bucher-Verfahren einer Nachprüfung und reduziert durch Anwendung eines sehr wirksamen Eisen-Holzkohle-Katalysators die nach dem ursprünglichen Bucher-Verfahren erforderliche Eisenmenge auf weniger als $^1/_{10}$ bei höherer Ausbeute an Cyanid. B. Broch[4]) geht von metallischem Natrium aus, indem er ein Stickstoff-Alkalidampf-Gemisch ähnlich wie bei einem bereits genannten Bucherschen Patent durch eine Kohleschicht, die über den Schmelzpunkt des Natriumcyanids erhitzt ist, leitet. Das sich bildende Alkalicarbid verbindet sich nach der Auffassung des Erfinders in statu nascendi mit dem Stickstoff zu Cyanid. Bärnebey[5]) wendet aktivierte Kohle an und Eisen oder Eisenerze als Katalysator. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Aktiebolaget Kväfveindustrie (Thorsell-Verfahren in Schweden) nach einem neueren Patent[6]) zur Herstellung eines geeigneten Katalysators der Soda-Kohle-Mischung Eisenverbindungen z. B. Eisenhydroxyd oder Eisenoxalat zusetzt und diese Eisenverbindungen durch langsames Anwärmen der Masse vor Eintritt in die heiße (950°) Cyanisierungszone bei etwa 550° zu metallischem Eisen reduziert. Das so erhaltene Metall ist in der Mischung sehr fein verteilt und manchmal sogar pyrophor. Außer Eisen können auch Mangan, Nickel, Kupfer usw. Verwendung finden.

Welche Bedeutung der Cyanidprozeß in Zukunft haben könnte, erhellt aus einem Bericht von Dr. Charles L. Parsons[7]), Hauptchemiker des staatlichen Bureau of Mines in Amerika. Nach seiner Ansicht bietet das Verfahren solche Zukunftsaussichten, daß es, trotzdem es bisher nicht erfolgreich gewesen ist, in Betracht gezogen werden müsse. Die Reaktion

---

[1]) C. B., Bd. IV, p. 362 (1920); Journ. Washingt. Acad. of Sci., Bd. 9, p. 28 (1919).

[2]) Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 11, p. 946 (1919); C. B., Bd. IV, p. 707 (1920).

[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. Tokio, Japan, 1919 u. 1920; C. B., Bd. IV, p. 652 (1921).

[4]) Norweg. Pat. 31292 v. 1917; D.R.P. 368339; Chem.-techn. Übers., p. 55 (1921).

[5]) C. B., Bd. II, p. 1062 (1921); Am. Pat. 1355642 v. 1919; Chem.-techn. Übers., p. 155 (1921).

[6]) D.R.P. 325878 v. 1919; Chem.-techn. Übers., p. 227 (1921).

[7]) Chem.-Ztg., Bd. 42, p. 79 (1918); ZS. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, Bd. 13, p. 38 (1918).

Digitized by Google

verläuft schnell. Kraft von irgendwelcher Bedeutung ist nicht erforderlich. Es handelt sich um die Lösung der mechanischen Schwierigkeitne für den Großbetrieb. Sind diese einmal überwunden, so wird gebundener Stickstoff nach diesem Verfahren billiger zu erhalten sein, als nach irgendeinem anderen bekannten synthetischen Verfahren. Das Cyanidverfahren wird Ammoniak billiger erzeugen können als das Haber-Bosch- oder Cyanamidverfahren und in engen Wettbewerb mit den tatsächlichen Kosten der Ammonsulfatgewinnung in den Kokereien treten. Ferner teilt Parsons mit, daß nicht weniger als vier sehr kapitalkräftige und bedeutende amerikanische Gesellschaften sich mit dem Problem beschäftigen, dessen Lösung auch eine Verbilligung von Cyaniden für die Gold- und Silbergewinnung bewirken würde.

Infolge der großen Bedeutung, die dieser Art der Stickstoffbindung beizumessen ist, wurde in vorliegender Studie versucht, den Verlauf der Reaktionen, die dem Prozeß zugrunde liegen, einer eingehenderen Betrachtung zu unterziehen. Zunächst war die Frage zu beantworten, in welcher Weise die Cyanidausbeute von Versuchsdauer und Strömungsgeschwindigkeit, also von der angewandten Stickstoffmenge abhängt und welches Mischungsverhältnis von Soda, Kohle und Eisen für den Prozeß am geeignetsten ist. Ferner war festzustellen, inwiefern Eisen die Reaktionsgeschwindigkeit begünstigt und die Vermutung zu bestätigen, daß auch hier, wie bei der Bariumcyanidsynthese eine umkehrbare Reaktion, oder mit anderen Worten, ein Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd und Stickstoff vorliegt. Damit zusammenhängend war die geeignetste Gasart zur Durchführung des Prozesses zu ermitteln und der Reaktionsmechanismus festzulegen. Außerdem wurde die Formiatbildung aus dem erhaltenen Cyanid studiert und die Möglichkeit, das Natriumcyanid aus der Cyanrohschmelze in fester Form zu gewinnen, untersucht.

Spezieller Teil

Eigene Versuche

I. Über die Cyanisierung von Soda-Kohle-Gemischen[1])

Man hat im Laufe der Jahre, während an diesem Problem gearbeitet wird, zur Cyanisierung von Kohle-Alkali-Gemischen die verschiedensten stickstoffhaltigen Gase verwendet. So die Abgase aus den Schwefel-

[1]) Das Zahlenmaterial der Versuchsergebnisse sowie die angewandten, z. T. neuartigen Untersuchungsmethoden sind aus der Dissertation des einen von uns (Darmstadt 1922) zu entnehmen.

Digitized by Google

säurekammern, Generatorgas, Luft usw. Manche Erfinder empfehlen, dem Gas Kohlenoxyd oder Luft zuzusetzen, andere wieder Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe. Schließlich sei noch erwähnt, daß man dem stickstoffhaltigen Gas noch Stickoxyde und Wasserdampf beigemischt hat.

Nachdem Evans und Napier[1]) nachgewiesen haben, daß die Bariumcyanidsynthese aus Kohle, Stickstoff und Bariumcarbonat nach der reversiblen Reaktion:

$$BaCO_3 + 4C + N_2 \rightleftarrows Ba(CN)_2 + 3CO$$

verläuft, war anzunehmen, daß die Natriumcyanidsynthese analog verlaufen würde nach folgender Gleichung:

$$Na_2CO_3 + 4C + N_2 \rightleftarrows 2NaCN + 3CO.$$

Von diesen Erwägungen ausgehend, wurde für die vorliegenden Versuche reiner Stickstoff verwendet, der sorgfältig von Sauerstoff, Kohlendioxyd und Feuchtigkeit befreit war. Feuchtigkeit wirkt zersetzend auf das Cyanid, wobei bei der Versuchstemperatur neben Ammoniak auch viel freier Stickstoff und Kohlenoxyd entstehen, der Prozeß also rückgängig gemacht wird[2]). Auch Kohlendioxyd ist schädlich, da es ebenfalls zerstörend auf das Cyanid einwirkt.

In Übereinstimmung mit den Angaben von Evans und Napier wurde festgestellt, daß mit zunehmender Cyanidkonzentration in der Reaktionsmasse der Kohlenoxydgehalt der Abgase abnimmt. Daraus kann man die Folgerung ziehen, daß es sich hier wie bei der Bariumcyanidsynthese um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Ist dies der Fall, so muß die Reaktion rascher verlaufen, wenn das gebildete Kohlenoxyd möglichst rasch aus der Reaktionssphäre durch rascheres Überleiten des Stickstoffs entfernt wird. Der Versuch bestätigte diese Annahme. Je größer die Strömungsgeschwindigkeit, um so größer ist die in der Zeiteinheit zu Cyanid umgesetzte Sodamenge.

Während alle älteren Beobachter übereinstimmend gefunden haben, daß es nicht auf eine langandauernde Einwirkung des Stickstoffs auf die Alkali-Kohle-Mischung ankommt, daß also die Berührungszeit keinen nennenswerten Einfluß auf die Ausbeute hat, es hingegen von größter Wichtigkeit ist, für eine sehr innige und gleichmäßige Durchmischung der zur Verwendung gelangenden Materialien zu sorgen, geben Evans und Napier der Auffassung Raum, daß die angewendete Zeit vielleicht eine

---

[1]) Journ. Soc. of Chem. Ind., Bd. 32, p. 467 (1913).

[2]) B. A. S. F. franz. Pat. 372714; ZS. f. angew. Ch., Bd. 27, p. 42 (1914).

Digitized by Google

Rolle spielen könnte. Diese Auffassung trifft, wie festgestellt wurde, nicht ohne weiteres zu, denn die Umsetzung von etwa 39 Prozent der angewandten Soda zu Cyanid verläuft ziemlich unabhängig von Strömungsgeschwindigkeit und Reaktionsdauer, also lediglich in Funktion der angewandten Stickstoffmenge (vgl. Fig. 1). Dann verlangsamt sich allerdings die Reaktionsgeschwindigkeit und im weiteren Verlaufe des Prozesses kommt immer deutlicher der Einfluß der Einwirkungsdauer des Stickstoffes zum Ausdruck, derart, daß bei gleichem Molverhältnis zwischen Stickstoff und Soda eine längere Berührungszeit der gasförmigen und der festen Phase eine höhere Ausbeute an Cyanid bedingt. Bei einer heterogenen Reaktion wie die vorliegende ist das auch durchaus erklärlich. Es kommt nicht allein

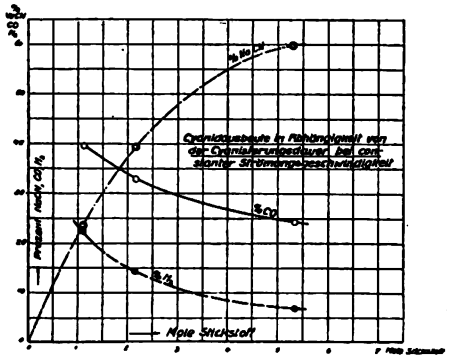


Fig. 1
Versuchsbedingungen, welche Fig. 1 zugrunde liegen:
Soda : Kohle : Eisen
2 : 1 : 0,6
Erhitzungsdauer ½ bis 2½ Stunden. Temperatur 1000°. Ferrocyanidbildung 8,27 bis 9,15%. Wasserstoffbildung von Feuchtigkeit herrührend

darauf an, daß man den Partialdruck des Kohlenoxyds über der Reaktionsmasse möglichst niedrig hält, sondern daß dem Stickstoff auch Zeit gelassen wird, in die Masse hineinzudiffundieren und in Reaktion zu treten (vgl. Fig. 2).

Die Erklärung dafür, daß die Reaktionsgeschwindigkeit trotz steigender Strömungsgeschwindigkeit der Gase von einem bestimmten Punkt an merklich nachläßt, ist in der Hauptsache darin gegeben, daß die Diffusion der Gase von hier ab erheblich erschwert ist. Dies liegt naturgemäß an der Oberflächenbeschaffenheit der Soda-Kohle-Mischung. Während die Mischung bei geringerem Cyanidgehalt unter den bei den vorliegenden Versuchen obwaltenden Bedingungen nur zusammenbackt und porös bleibt und nach dem Erkalten leicht zu pulverisieren ist, zeigt sich, daß höhere

Digitized by Google

Cyanidgehalte ein Schmelzen der Reaktionsmasse bedingen. Durch die Bildung einer geschmolzenen, viskosen Masse entstehen andere Verhältnisse als bei Beibehaltung einer pulverigen Masse, und der weitere Austausch des bei der Reaktion entstehenden Kohlenoxyds gegen Stickstoff geht infolge der verkleinerten Oberfläche der vorher festen Phase langsamer vor sich. Diese Erwägungen treffen natürlich nur für das angewandte Mischungsverhältnis von 2 Teilen Soda, 1 Teil Kohle und 0,6 Teilen Eisen zu, während bei größerer Verdünnung der Soda durch erhöhten Kohle- und Eisenzusatz während des ganzen Reaktionsverlaufs andere Verhältnisse vorliegen.

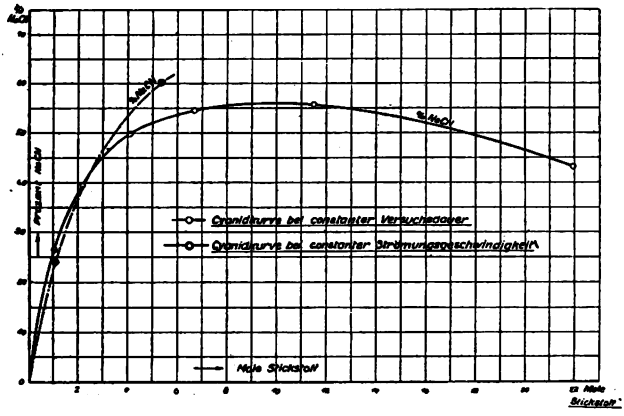


Fig. 2
Versuchsbedingungen, welche Fig. 2 zugrunde liegen:
Soda : Kohle : Eisen
2 : 1 : 0,6
Erhitzungsdauer 1 Stunde. Temperatur 1000°. Ferrocyanidbildung 8,52 bis 12,61%

Versuche zeigen daher auch, daß mit erhöhtem Eisenzusatz unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt und die Ausbeuten an Natriumcyanid höher ausfallen. Ein erhöhter Kohlezusatz allein ohne weitere Eisenzugabe fördert dagegen die Reaktion nicht. Erhöht man jedoch gleichzeitig Eisen- und Kohlengehalt der Ausgangsmischung derart, daß ein Mischungsverhältnis von Soda, Kohle und Eisen von 1 : 1 : 1 resultiert, so bedingt dies einen ungleich rascheren Verlauf der Azotierung, die nach einer Stunde bei Anwendung eines 8fachen Stickstoff-Überschusses praktisch quantitativ verläuft. Bei entsprechender Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ist mit 10fachem Überschuß an Stickstoff dasselbe Ergebnis bereits in einer halben Stunde zu erzielen. Man sieht also, daß man es beim Cyanidprozeß mit einer rasch verlaufenden Reaktion zu tun

Digitized by Google

hat, die unter Bedingungen, die eine ungehinderte Gasdiffusion und starke Herabsetzung des Kohlenoxyddruckes in der Reaktionssphäre gestatten, fast quantitativ zur Cyanidbildung führt. Durch die weitgehende Verdünnung des Natriumkarbonats und des entstehenden Natriumcyanids mit Eisen und Kohle wird ein Flüssigwerden der Masse bei der hohen Reaktionstemperatur von 1000° verhindert, so daß die Löslichkeit von Soda und Cyanid ineinander, die, wie beim analogen Bariumcyanidprozeß [1]), eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Cyanidkonzentration der festen Phase bedingt, bei diesem Mischungsverhältnis wenig oder gar nicht zur Geltung kommt, und daher die Cyanisierung auch

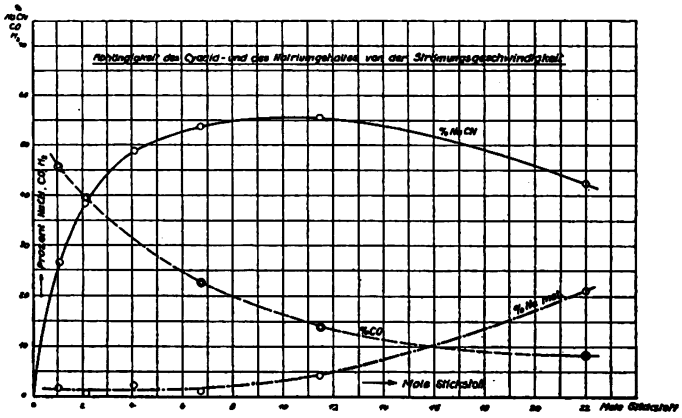


Fig. 3
Versuchsbedingungen, welche Fig. 3 zugrunde liegen:
Soda : Kohle : Eisen
2 : 1 : 0,6
Erhitzungsdauer 1 Stunde. Temperatur 1000°

gegen Ende der Reaktion trotz der bereits erzielten hohen Cyanidkonzentration in der festen Phase rasch verläuft. Der Überschuß an Kohle und Eisen hat also eine dreifache Wirkung, nämlich, innige Berührung der Reaktionskomponenten miteinander, dann Erleichterung der Gasdiffusion. Überdies wird das Schmelzen der Masse verhindert, so daß die eben erwähnte Verschiebung der Gleichgewichtsverhältnisse zuungunsten der Natriumcyanidausbeute, wie sie durch die gegenseitige Löslichkeit von Soda und Cyanid ineinander hervorgerufen wird, ausgeschaltet erscheint.

Ist es zur Durchführung des Prozesses von großer Wichtigkeit, den Kohlenoxyddruck niedrig zu halten, so ist doch zu beachten, daß bei der

[1]) s. S. 18.

Digitized by Google

Natriumcyanidsynthese im Gegensatz zu der analogen Bariumreaktion der Herabsetzung des Kohlenoxyddruckes durch rasches Überleiten des Stickstoffs eine Grenze gesetzt ist. Oberhalb einer gewissen Gasgeschwindigkeit tritt nämlich statt der Cyanidbildung eine andere Reaktion immer mehr in den Vordergrund: die Bildung von metallischem Natrium (vgl. Fig. 3). Allerdings wird diese Reaktion durch Vergrößerung der wirksamen Oberfläche der Reaktionskomponenten, also durch richtig bemessenen Eisen- und Kohlenzusatz zur Reaktionsmischung sehr zurückgedrängt. Schon die ersten Forscher auf diesem Gebiet, wie Thompson, Possoz und Boissière und vor allem Bunsen und Playfair[1]), nahmen an, daß zuerst aus den Carbonaten oder Oxyden die Alkalimetalle herausreduziert werden müßten, bevor eine Bildung von Cyanid erfolgen könnte. Neuerdings geben Posnjak und Mervin[2]) an, daß beim Cyanidprozeß unter gewissen Bedingungen Natrium entsteht. Possoz[3]) hat auch nachgewiesen, daß Natriumcarbonat höhere Cyanisierungstemperaturen verlangt als Kaliumcarbonat und Thorsell[4]) hat neuerdings den Nachweis erbracht, daß Caesium- und Rubidiumsalze bei noch niedrigeren Temperaturen als Kaliumsalz Cyanid liefern. Das ist jetzt erklärlich, nachdem gefunden worden ist, daß bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten metallisches Natrium in wesentlichen Mengen auftritt. Somit ist erwiesen, daß beim Cyanidprozeß stets intermediär Natrium gebildet wird. Während das Natriummetall bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb des Reaktionsbereichs des Eisen-Kohle-Gemisches bleibt und Zeit hat, sich in Cyanid umzusetzen, wird bei rascherem Überleiten des Stickstoffs der Partialdruck des Natriumdampfes derart erniedrigt, daß das Natrium mit den Abgasen dampfförmig entweicht, bevor es mit Kohle und Stickstoff unter Cyanidbildung zu reagieren vermag. Hiermit stimmt der Befund überein, daß bei größerem Eisen- und Kohlezusatz die Natriumbildung unterbleibt oder zumindest stark in den Hintergrund tritt. Denn infolge der innigeren Verteilung der Reaktionsteilnehmer ist die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, so daß trotz größerer Strömungsgeschwindigkeit das metallische Natrium mit Stickstoff und Kohle unter Cyanidbildung in Reaktion treten kann. Da von den Alkalimetallen Natrium am schwersten durch Reduktion mit Kohle aus seinen Salzen zu erhalten ist, so ergibt sich als Folgerung, daß die Cyanisierungstemperatur bei Anwendung von Soda eine höhere sein muß, wie bei Pottasche und den Carbonaten von Rubidium und Caesium.

---

[1]) vgl. S. 6.
[2]) vgl. S. 23.
[3]) vgl. S. 14.
[4]) vgl. S. 22.

Digitized by Google

Stets muß beim Cyanidprozeß die Temperatur so gewählt werden, daß sie oberhalb der Reduktionstemperatur der betreffenden Alkaliverbindung liegt. Die geeignetste Temperatur zur Durchführung des Natriumcyanidprozesses liegt bei 950—1000° (vgl. Fig. 4). Bei niederer Temperatur verläuft die Reaktion zu langsam, bei Temperaturen von 1050° an backt die Mischung schon so stark zusammen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der erschwerten Gasdiffusion wieder zurückgeht.

Bei den ausgeführten Versuchen hat sich eine Mischung von gleichen Teilen von Soda, Kohle und Eisen am besten bewährt. Diese Mischung zeigt nach praktisch quantitativer Umsetzung bei 1000° noch vollkommene

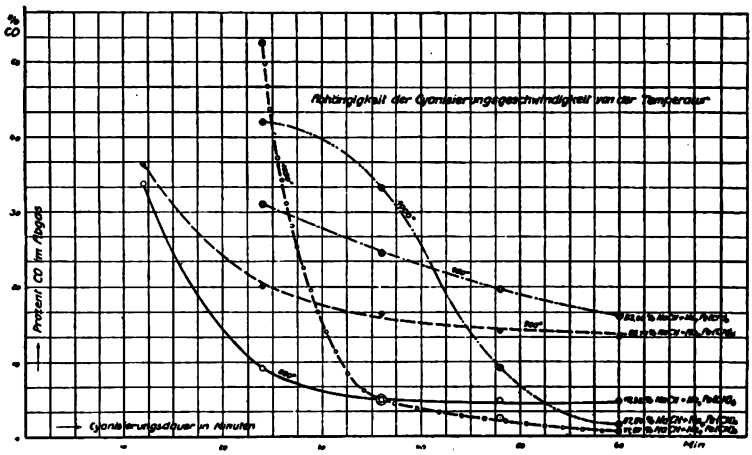


Fig. 4

Versuchsbedingungen, welche Fig. 4 zugrunde liegen:

Soda : Kohle : Eisen

1 : 1 : 1

Erhitzungsdauer 1 Stunde. Temperatur 800—1050°. 8,2 bis 11,06 Mole Stickstoff

Porosität und ist infolgedessen zur Aufrechterhaltung der notwendigen Gasdiffusion vorzüglich geeignet.

Die Reaktion:

$$Na_2CO_3 + 4C + N_2 \rightleftarrows 2NaCN + 3CO$$

verläuft unter Volumvermehrung, da für je 1 Mol Stickstoff 3 Mole Kohlenoxyd auftreten. Die Anwendung von Druck muß daher das Gleichgewicht von rechts nach links verschieben, d. h. die Cyanidbildung vermindern. Trotzdem haben Hempel[1]) und Stähler[2]) durch Anwendung von Drucken

[1]) B. B., Bd. 23, p. 3390 (1890).

[2]) B. B., Bd. 49, p. 2292 (1916).

Digitized by Google

bis zu 62 Atmosphären bedeutend höhere Ausbeuten erzielt, wie beim Arbeiten unter Atmosphärendruck. Dies ist nur dadurch zu erklären, daß der Druck durch Einpressen von Stickstoff bewirkt wurde, wodurch der Partialdruck des Kohlenoxyds in ähnlicher Weise erniedrigt wird, wie durch strömenden überschüssigen Stickstoff bei normalem Druck. Hohe Drucke beschleunigen außerdem die Einstellung des Gleichgewichts und es ist daher verständlich, daß unter diesen Bedingungen günstige Resultate zu erzielen sind. Auch wird auf solche Weise einer Verdampfung des reduzierten Alkalis vorgebeugt.

Die Angaben Alders und anderer Forscher, daß metallisches Eisen die Reaktion ganz bedeutend beschleunigt, haben die vorliegenden Untersuchungen vollauf bestätigt (vgl. Fig. 5). Selbst kompaktes Eisen, z. B.

Fig. 5
Versuchsbedingungen, welche Fig. 5 zugrunde liegen:
Soda : Kohle : Eisen
2 : 1 : variabel
Erhitzungsdauer 1 Stunde. Temperatur 1000°

das als Reaktionsgefäß benutzte Eisenschiffchen, hat schon Einfluß auf die Geschwindigkeit der Stickstoffaufnahme. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit hat sich herausgestellt, daß die Azotierung der Soda bei Gegenwart von eisenhaltigen Katalysatoren fast quantitativ verläuft. Infolgedessen wurde von Versuchen mit anderen Metallen, z. B. Mangan, Nickel, Cobalt und Kupfer, die in der Literatur angeführt werden, abgesehen und nur die Wirksamkeit verschiedener Eisenverbindungen untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß für den Verlauf der Cyanisierung sowohl die Qualität wie die Quantität des angewandten Eisens von ausschlaggebender Bedeutung sind. Je inniger und gleichmäßiger der Katalysator in der Reaktionsmasse verteilt ist, um so größer ist die Reak-

Digitized by Google

tionsbeschleunigung, die natürlich auch von der Menge des angewandten Eisens abhängig ist und gegenüber eisenfreien Mischungen auf das 45fache erhöht werden kann.

Von besonderem Interesse ist hierbei die Erscheinung, daß fein verteiltes Eisenoxyd, z. B. das Eisenoxyd nach Brandt, unter Umständen eine höhere katalytische Wirksamkeit zeigt, als das daraus durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 500° hergestellte metallische Eisen[1]). Der Grund hierfür ist höchst wahrscheinlich darin zu suchen, daß das während des Cyanisierungsprozesses durch Reduktion entstehende Eisen zufolge des größeren Volumens des Eisenoxyds in der Reaktionsmasse in feinerer Verteilung vorliegt, wie von vornherein zugemischtes metallisches Eisen. Zu erwähnen ist jedoch, daß unter Versuchsbedingungen, die auch bei Anwendung von metallischem Eisen eine weitgehende Cyanisierung (90proz. Umsatz) ermöglichen, eine weitere Erhöhung der Ausbeute durch Eisenoxyd nicht zu erzielen ist, und zwar auch dann nicht, wenn die Reduktion durch langsames Anwärmen bei etwa 550° vorgenommen wird.

Von allen untersuchten Eisenkatalysatoren sind die eben genannten, also Brandtsches Oxyd und das daraus durch vorsichtige Reduktion hergestellte metallische Eisen, die besten. Andere Oxyde, z. B. Eisenhydroxyd, das durch Fällung mit Ammoniak aus Ferrichlorid-Lösungen erhalten wird, oder ein mit Salpetersäure aus metallischem Eisen (Eisennägeln) hergestelltes Eisenoxyd, sind weit weniger zu Katalysatoren geeignet. Natürliches Raseneisenerz ist infolge seiner Verunreinigungen noch schlechter in seiner Wirkung. Dies ist durch die größere Dichte dieses Materials gegenüber jener von reinem Eisenoxyd erklärlich. Dazu kommt noch der Gehalt an Kieselsäure, die zerstörend auf bereits gebildetes Cyanid einwirkt und die Ausbeuten verschlechtert. Selbst durch Kalkzusatz in einer zur Bindung der Kieselsäure ausreichenden Menge ist es nicht möglich, deren Wirkung auszuschalten, denn die Ausbeute an Natriumcyanid ist durch den Kalkzusatz nur unwesentlich zu erhöhen und bleibt auch in diesem Falle unter 50 Prozent der Theorie. Schon Langlois[2]) machte darauf aufmerksam, daß die Gegenwart von Silikaten, besonders von Bleisilikaten, die Reaktion stark beeinträchtigt.

Weiterhin wurde die bereits von Täuber[3]) beobachtete Erscheinung bestätigt, daß die Anwesenheit von freiem Kohlenstoff zur Cyanidbildung nicht unbedingt erforderlich ist, vielmehr die Gegenwart von Eisen allein

---

[1]) Vgl. hierzu das nach Abschluß der Versuche erschienene Engl. Pat. 192791/1921 von Dyche-Teague, Wilson-Hughes und Commin.

[2]) Siehe S. 7.

[3]) Siehe S. 15.

Digitized by Google

genügt, um aus Soda und Stickstoff Cyanid zu bilden. Es liefert also der Kohlendioxydanteil des Natriumcarbonats oder ein Kohlegehalt des angewandten Eisens den zur Cyanidbildung erforderlichen Kohlenstoff. Allerdings werden unter sonst gleichen Bedingungen nur geringe Cyanidmengen gebildet.

Bisher ist nur vom Cyanidgehalt der Reaktionsmasse die Rede gewesen, der Tatsache dagegen, daß die cyanisierten Kohle-Alkalicarbonat-Gemische, sofern sie einen Eisenzusatz aufweisen, oder mit eisernen Reaktionsgefäßen in Berührung stehen, ausnahmslos noch Ferrocyanid enthalten, noch nicht Erwähnung getan worden. Die absolute Menge desselben schwankt innerhalb weiter Grenzen und steht kaum in Beziehung zur Cyanidmenge des Reaktionsproduktes. Temperatur, Versuchsdauer, Strömungsgeschwindigkeit des übergeleiteten Stickstoffs und Menge des Katalysators üben keinen erkennbaren Einfluß auf den Ferrocyanidgehalt aus. Wohl aber scheint eine Abhängigkeit des letzteren von der Beschaffenheit des angewandten Katalysators vorzuliegen. Wenn auch durch Versuche nachgewiesen werden konnte, daß kohlensäurehaltiges Wasser beim Lösen des Reaktionsproduktes zur Bildung von Ferrocyanid und weiterhin von Berlinerblau Veranlassung gibt, so ist doch anzunehmen, daß die Ferrocyanbildung schon zum Teil bei hoher Temperatur während der Cyanisierung vor sich geht, womit nicht gesagt sein soll, daß gerade das Ferrocyannatrium $Na_4Fe(CN)_6$ entstehen muß. Wahrscheinlich werden zunächst komplexe Eisencyanverbindungen gebildet. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, daß in einem Falle, nämlich bei Anwendung sauerstoffhaltigen Stickstoffs, die Bildung von Berlinerblau in der heißen Cyanisierungszone beobachtet wurde.

Versucht man nun an Hand dieser Ergebnisse sich ein Bild zu machen von der Wirkungsweise des Eisens bei der Cyanidbildung aus Alkalicarbonaten und Kohle, so kommt man zu folgenden Erwägungen, die einen Versuch darstellen, die katalytische Wirkung des Eisens, und um eine solche handelt es sich hier, zu erklären.

Schon Berthelot[1]) stellt die Hypothese auf, daß die Cyanidbildung in glühenden Kohle-Alkali-Gemischen bei Gegenwart von Stickstoff analog der Blausäurebildung aus Acetylen und Stickstoff derart vor sich gehe, daß sich zuerst aus dem herausreduzierten Alkalimetall Carbid bildet und dieses dann unter Stickstoffaufnahme in Cyanid übergeht. Diese Auffassung ist heute noch die allgemein übliche und wird auch von Caro[2]) vertreten.

---

[1]) Journ. f. prakt. Ch., Bd. 107, p. 275 (1869); J. B., Bd. 269 (1869).
[2]) Chem. Ind., Bd. 288 (1895).

Digitized by Google

Nun bildet sich bei Abwesenheit von Eisen Cyanid nur in sehr geringen Mengen. Bei Gegenwart von fein verteiltem metallischen Eisen geht jedoch der Cyanidbildungsprozeß rasch und mit guter Ausbeute vor sich. Wie seinerzeit von Moldenhauer[1]) nachgewiesen wurde, absorbiert Eisen den Stickstoff unter Nitridbildung bei den hier angewandten Versuchstemperaturen nicht. Die Wirkung des Eisens dürfte vielleicht so zu erklären sein, daß es Kohlenstoff aufnimmt und sich mit metallischem Natrium legiert, so daß Natrium und Kohle auf diese Weise gewissermaßen in größerer Konzentration zusammentreffen und Carbid bilden, das dann Stickstoff anlagert unter Bildung von Cyanid. Daß das Natriumcarbid[2]) bei der Versuchstemperatur nicht beständig ist, sondern in Natrium und Kohle zerfallen würde, kann kein Beweis dafür sein, daß es bei diesem Prozeß nicht intermediär entsteht. Das Eisen hätte also rein katalytischen Einfluß auf die Reaktion, indem es durch Carbidbildung den Kohlenstoff auf das Natrium überträgt.

Da im Gegensatz zu Natriumcarbid das Eisencarbid bei der Versuchstemperatur von 1000° beständig und sehr wohl imstande ist, unter Cyanidbildung Stickstoff anzulagern[3]), so kann die Cyanidbildung auch folgendermaßen erklärt werden: Entweder verbindet sich das bei der Reaktionstemperatur sich bildende Eisencarbid mit dem Stickstoff unter Entstehung von unbeständigem $Fe(CN)_2$[4]), das infolge seiner Neigung zur Polymerisation zur Bildung von beständigeren Komplexen, wie z. B. $Fe_2/Fe(CN)_6$ führt. Dieses würde sich mit dem herausreduzierten metallischen Natrium zu Ferrocyannatrium umsetzen. Es können aber zunächst komplexe Natrium-Eisen-Carbide entstehen, die dann Stickstoff anlagern. Auch in diesem Falle würde Ferrocyannatrium resultieren, das nun seinerseits mit Natrium nach der bekannten Erlenmeyerschen Reaktion

$$Na_4Fe(CN)_6 + 2\,Na = 6\,NaCN + Fe$$

Cyanid und metallisches Eisen zurückbildet. Somit würde die Cyanidbildung nach folgendem Schema verlaufen:

$$FeC_2 \longrightarrow Fe(CN)_2 \longrightarrow Fe_2/Fe(CN)_6/ \longrightarrow Na_4Fe(CN)_6 \longrightarrow NaCN.$$

Auf diese Weise ist das Vorhandensein von Ferrocyannatrium im Reaktionsprodukt erklärt, während bei einer nur Kohlenstoff übertragenden

---

[1]) ZS. f. angew. Ch., Bd. 27, p. 334 (1914).
[2]) Abegg., Bd. II, S. 254.
[3]) Siehe S. 11.
[4]) Siehe S. 12.

Digitized by Google

Funktion des Eisens nicht recht einzusehen ist, warum eine Ferrocyanverbindung im Cyanisierungsprodukt vorhanden ist. Daß die Werte für das Ferrocyanid innerhalb so weiter Grenzen (0,4—13,0%) schwanken, liegt daran, daß während des Lösens in Wasser durch den Einfluß des Luftsauerstoffes und im Wasser vorhandener Kohlensäure eine Ferrocyanidbildung nicht zu vermeiden ist und infolgedessen die Werte für das während der Azotierung gebildete Ferrocyan gefälscht werden.

II. Die Verseifung des Natriumcyanids im Autoklaven.

Soll das erzeugte Cyanid nicht als solches Verwendung finden, sondern nur als Zwischenprodukt bei der Ammoniakerzeugung dienen, so wird es mit Wasserdampf verseift. Am geeignetsten ist hierzu die Autoklavenverseifung, also die Anwendung gespannten Dampfes, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, bei relativ niederer Temperatur (150—200°) zu arbeiten, wodurch eine Zersetzung des Cyanides unter Bildung von freiem Stickstoff, wie sie bei höherer Temperatur erfolgt und zu Verlusten führt, vermieden wird. Außerdem resultiert bei dieser Arbeitsweise das Alkali des Cyanids als Formiat, das einen viel höheren Wert repräsentiert, als das bei höherer Temperatur entstehende Carbonat und gegebenenfalls ebensogut wie das Carbonat in den Prozeß zurückkehren und wieder zur Stickstoffbindung herangezogen werden kann.

Bei der Untersuchung der Reaktion

$$NaCN + 2H_2O = H \cdot COONa + NH_3,$$

wozu sowohl die rohe Cyanschmelze wie sie aus dem Ofen kommt, als auch wässerige Auszüge derselben zur Anwendung kamen, hat sich herausgestellt, daß sich reines Natriumcyanid leicht und quantitativ bei 150° in Ammoniak und Natriumformiat umsetzen läßt. Wird jedoch die rohe Reaktionsmasse, die noch unverbrauchte Kohle und metallisches Eisen (vom Katalysator herrührend) enthält, der Einwirkung gespannten Wasserdampfes ausgesetzt, so ist es, um eine quantitative Ausbeute an Ammoniak zu erzielen, erforderlich, die Temperatur auf 200° zu erhöhen. Es bildet sich aus dem noch nicht zersetzten Natriumcyanid und dem vom Wasserdampf oxydierten Eisen Ferrocyannatrium, das erst bei der ebengenannten höheren Temperatur vollständig in Ammoniak überzuführen ist[1]). Gleichzeitig

[1]) Siehe über diesen Gegenstand Am. Pat. 1354574 v. 1918; Chem. Zentralbl., Bd. II, p. 254 (1921); ferner ebenda, Bd. III, p. 307 (1920); Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 12, p. 331 (1920).

Digitized by Google

wird aber ein Teil des Formiats weiter umgesetzt, indem sich etwas Oxalat und größere Mengen Carbonat bilden, so daß die Ausbeute an Formiat 75—80 Prozent der Theorie nicht übersteigt. Kommt es nur auf die Gewinnung von Ammoniak an, so spielt dies keine Rolle. Soll aber, was wohl meistens der Fall sein wird, als Nebenprodukt Natriumformiat erzeugt werden, so ist es unbedingt erforderlich, das Cyanid vor der Autoklavenbehandlung vom Eisen zu trennen, was durch Lösen und Filtrieren leicht zu bewerkstelligen ist. Dann ist es möglich, die Verseifung bei 150° vorzunehmen und Ammoniak und Formiat in quantitativer Ausbeute zu erzeugen.

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie
herausgegeben von Professor Dr. A. Eucken, Breslau

Band 18 Heft 5

Serie B

Luftelektrische Untersuchungen bei Flugzeugaufstiegen

von

Prof. Dr. Albert Wigand

Mit 11 Figuren im Text

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1925

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1925, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

Inhalt: 1. Allgemeines. — 2. Elektrometer. — 3. Ionengehalt, Raumladung, Leitfähigkeit. — 4. Spannungsgefälle, Selbstaufladung des Motors. — 5. Radium-Emanationsgehalt der Luft. — 6. Weitere Aufgaben. — 7. Zusammenfassung.

1. Allgemeines

Die günstigen Ergebnisse bei der Verwendung des Flugzeugs als aerologischen Forschungsmittels, worüber in drei Abhandlungen zur „Methodik aerophysikalischer Flüge" berichtet worden ist[1]), ermutigten dazu, auch luftelektrische Probleme in Flugzeuge zu studieren und eine dazu geeignete Methodik auszubilden[2]). Nachdem ich durch Vorversuche und Probeflüge in Halle im Februar 1919 zunächst die Elektrometerfrage studiert hatte, unternahm ich gemeinsam mit Herrn H. Koppe bei mehreren Flügen in Halle im Juli 1919 Messungen des Ionengehaltes der Luft mit einem etwas abgeänderten Ebertschen Apparat, wodurch die Verwendbarkeit dieser Methode auch im Flugzeuge erwiesen wurde[3]). Eine gleichzeitig von mir durch Laboratoriumsversuche und konstruktiv im Flugzeuge vorbereitete Methode zur Bestimmung von Momentanwerten des Ionengehalts und der Leitfähigkeit durch Strommessung[4]) konnte wegen der damals erfolgten Stillegung des deutschen Flugwesens nicht weiter ausgebildet werden. Seitdem habe ich aber gemeinsam mit Herrn T. Schlomka eine eingehende Untersuchung über die Selbstaufladung des Flugzeugmotors und über die Eignung des Flugzeugs zur Messung des luftelektrischen Spannungsgefälles ausgeführt[5]). Und Herr F. Wenk hat

[1]) A. Wigand, Beitr. z. Physik d. fr. Atm., Bd. 9, p. 137 (1920/21); A. Wigand u. A. Wienecke, ebendort, Bd. 9, p. 148 u. 163 (1920/21).

[2]) A. Wigand, Die Naturwissenschaften, Bd. 7, p. 487 (1919); Luftfahrt, p. 8 (1920).

[3]) H. Koppe, Illustr. Flugwelt, Bd. 1, H. 9 (1919); A. Wigand, Physik. Zeitschr. Bd. 22, p. 36 (1921); A. Wigand u. H. Koppe, Mitt. d. Naturf. Ges. Halle, Bd. 6, Nr. 1, p. 3 (1921).

[4]) A. Wigand, Zeitschr. f. Flugtechn. u. Motorluftsch., 4. Beiheft, p. 43 (1921).

[5]) A. Wigand u. T. Schlomka, Zeitschr. f. Flugtechn. u. Motorluftsch., Bd. 15, p. 153 u. 185 (1924); Ann. d. Phys. (IV), Bd. 75, p. 279 (1924); T. Schlomka, Diss., Halle (1924).

Digitized by Google

unter meiner Anleitung das Flugzeug benutzt, um den Gehalt der freien Atmosphäre an Radiumemanation zu bestimmen[1]).

Eine zuverlässige kontinuierliche Registrierung der meteorologischen Elemente (Luftdruck, Temperatur, Feuchtigkeit) während des Fluges ist durch die Verwendung eines dem Flugzeuge angepaßten Meteorographen[2]) in erprobter Anbringungsart sichergestellt. Die Aerologie besitzt dadurch ein neues, die bisherigen Methoden wertvoll ergänzendes Verfahren, das den Drachen und Fesselballonen wissenschaftlich überlegen ist; und für die Luftfahrt bringen derartige Messungen zahlreiche praktische Vorteile.

Aber nicht nur für die Aerologie ist das Flugzeug als Forschungsmittel verwendbar; eine umfassende, methodische Erforschung auch anderer Gebiete der Aerophysik bis in große Höhen hinauf liegt nun im Bereiche der Möglichkeit. Wie sehr ein systematischer Betrieb regelmäßiger Registrieraufstiege die Kenntnis der Luftelektrizität fördern wird, ist jedem klar, der den stichprobenartigen Charakter aller bisherigen Forschungen dieser Art, die vorwiegend Freiballonbeobachtungen waren, kennt. Über die luftelektrischen Tatsachen in dem von unserer Luftfahrt beherrschten Teile der Atmosphäre wissen wir nur in groben Zügen Bescheid, und die ursächlichen Zusammenhänge sind noch so wenig erforscht, daß wir den Grundproblemen der Luftelektrizität, nämlich der Aufrechterhaltung des elektrostatischen Erdfeldes und der Entstehung der Gewitterelektrizität, noch recht hilflos gegenüberstehen.

Luftelektrische Ballonbeobachtungen bedürfen meist längerer Beobachtungszeiten und haben daher den unvermeidlichen Nachteil, daß sie nur in bevorzugten Schichten, in denen sich der Ballon einige Zeit lang ohne elektrisch aufladendes Ballastopfer im Gleichgewicht hält, ausgeführt werden können. Solche Stabilitätsschichten sind immer durch geringe Temperaturabnahme nach oben, durch Isothermie oder Temperaturinversion ausgezeichnet. Für andere Schichten gelingt es im Ballon nur vereinzelt, luftelektrische Beobachtungen zu gewinnen.

Das Flugzeug dagegen ermöglicht als Träger luftelektrischer Instrumente mit subjektiver oder registrierender Beobachtung gleichmäßig für jede durchstiegene Schicht und unabhängig von der Windrichtung brauchbare Messungen. Will man die im Ballon verwendeten Beobachtungsmethoden für Ionisation und Leitfähigkeit mit geeigneten Veränderungen auf das Flugzeug übertragen, so wird man zwar auch hier in vielen Fällen

[1]) A, Wigand, Physik. Zeitschr. Bd. 25, p. 684 (1924); F. Wenk, Diss., Halle (1924).

[2]) A. Wigand u. H. Koppe, Zeitschr. f. Flugtechn. u. Motorluftsch., Bd. 14, p. 106 (1923).

Digitized by Google

den Aufstieg stufenförmig gestalten müssen, kann aber in jeder gewünschten Höhenlage, unabhängig von der vertikalen Temperaturverteilung und der durch sie bedingten Stabilität der Schichtung, solange horizontal fliegen, als die Beobachtungen dauern sollen. Werden hingegen Methoden verwendet, durch die man Momentanwerte der Ionisation und Leitfähigkeit erhält, was mit Benutzung der starken, im Flugzeuge zur Verfügung stehenden, auch in anderer Hinsicht vorteilhaften Aspiration ausführbar ist, so genügt ein einfacher Aufstieg ohne Stufen, um lückenlose Beobachtungen in allen durchflogenen Schichten durchführen und so die luftelektrische Feinstruktur erforschen zu können. Das Flugzeug gestattet es daher, im Gegensatz zum Freiballon, durch regelmäßige Terminaufstiege von kurzer Dauer über einem bestimmten Orte eine vollständige und systematische luftelektrische Erforschung der Atmosphäre schon jetzt bis zur Grenze der Troposphäre, bald wohl auch darüber hinaus, einzuleiten. Die anderen luftelektrischen Messungen, wie Spannungsgefälle, freie Raumladung, Gehalt der Luft an radioaktiven Substanzen, durchdringende Strahlung, lassen sich ebenfalls im Flugzeuge ausführen.

Daß anderseits für physikalische Untersuchungen im Flugzeuge auch außergewöhnliche Schwierigkeiten im Vergleich mit Laboratoriumsmessungen vorliegen, soll nicht verschwiegen werden.

Das auf Grund der bisherigen luftelektrischen Flugzeugarbeiten erstrebte Ziel ist zunächst die Ausbildung einwandfreier Beobachtungs- und Registriermethoden, um mit dem Flugzeuge den elektrischen Zustand der freien Atmosphäre und die luftelektrischen Vorgänge zu untersuchen, und sodann die Durchführung eines regelrechten Betriebes von terminmäßigen Flugzeugaufstiegen an mehreren Orten derart, daß eine synoptische Darstellung des luftelektrischen (ähnlich wie des aerologischen) Zustandes der Atmosphäre über einem größeren Gebiete bis zu großer Höhe möglich wird.

2. Elektrometer

Als Spannungsmesser im Flugzeuge hat sich bei unseren Versuchen das Wulfsche Zweifaden-Elektrometer als hinreichend unempfindlich gegen die Erschütterungen erwiesen, wenn man es frei in der Hand hält oder zwischen straffen Federn verspannt aufhängt oder auf ein Gummi-Luftkissen stellt. Die Fäden vibrieren dann nur wenig und erscheinen in der Regel auf höchstens 1—2 Skalenteile verbreitert, so daß sie gut ablesbar und auch für photographische Registrierung deutlich genug bleiben; nur bei gewissen Flugzuständen (z. B. Horizontalflug mit Drücken bei Vollgas) ist die Verbreiterung größer; dagegen vibrierten die Fäden in der Kabine eines Sablatnig-Eindeckers beim Fluge überhaupt nicht. Wir

Digitized by Google

verwendeten Wulf-Elektrometer mit Platinfäden, deren Meßempfindlichkeit gegenüber der üblichen durch stärkere Fadenspannung auf etwa 5 Volt pro Skalenteil herabgesetzt war, und hatten so Meßbereiche bis 800 Volt (bei Ablesung beider Fäden) und 1600 Volt (bei Ablesung nur eines Fadens) zur Verfügung.

3. Ionengehalt, Raumladung, Leitfähigkeit

Je nach den Abmessungen des Kondensators, der von der zu untersuchenden Luft durchstrichen wird, je nach der Luftgeschwindigkeit und der Höhe der angelegten Spannung erhält man die beiden Entladungsformen des „freien Stroms" oder des „Sättigungsstroms" und entsprechend die Leitfähigkeit λ oder den Ionengehalt E der Luft. Aus gleichzeitigen Werten für λ und E ist die Beweglichkeit v der Luftionen einfach zu berechnen: $\lambda = E \cdot v$.

Die bisher von uns ausgeführten Versuche beschränken sich einerseits auf die Anpassung eines Ebertschen Ionenzählers an das Flugzeug und eine Anzahl Versuchsflüge mit subjektiver Ablesung zur Erprobung dieser Methode; die beiden letzten dieser Flüge ergaben befriedigende zeitliche Mittelwerte des Ionengehalts für 5—6 Min. Versuchsdauer in drei Höhenstufen zwischen 3,3 und 5,2 km Höhe. Anderseits wurde die Bestimmung von Momentanwerten des Ionengehalts und der Leitfähigkeit im Flugzeuge durch Strommessung nach einer neuen Methode vorbereitet.

Für die Ausgleichung von Eigenladungen des Flugzeugs braucht man bei Messungen des Ionengehalts und der Leitfähigkeit nicht besorgt zu sein, da im Fluge die frische Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 m/Sek. zugeführt wird und die Störung der Ionenverteilung am Flugzeuge bei der relativ geringen Beweglichkeit der Ionen unmerklich bleiben muß, wie eine Überschlagsrechnung leicht zeigt, wenn man als maximale, durch Eigenladung bewirkte Feldstärke nahe am Flugzeug, entsprechend unseren Beobachtungen (Abschnitt 4), 2000 Volt/m ansetzt. Die im Flugzeuge gefundenen Werte der Unipolarität und freien Raumladung können daher auch ohne Ausgleichung der Eigenladung, des Flugzeugs als ungestört angesehen werden, während bei Freiballonbeobachtungen dieser Art der Fall nicht so einfach liegt.

Da nach den Ergebnissen unserer diesbezüglichen Untersuchungen (Abschnitt 4) die Eigenladung des Flugzeugs infolge der Selbstaufladung des Motors für konstanten Betriebszustand des Motors ungeändert bleibt, hat man das an Stelle der Erdung bei den Messungen zu verwendende konstante Flugzeugpotential zur Verfügung, wenn man für unveränderten Motorbetrieb während der Messungen sorgt.

Digitized by Google

a) Der Ebertsche Ionenzähler (Abb. 1) war im Beobachterraum eines C-Flugzeugs mit dem Zylinderkondensator Z nach unten gefedert aufgehängt und wurde (ohne Benutzung des Ventilators) vom Fahrtwind regulierbar belüftet. Die innere Stabelektrode St mußte wegen der Erschütterungen durch einen schmalen Bernstein-Isolator J an ihrem freien Ende zentrisch im Zylinder gehalten werden.

Die Ventilationsstärke im Kondensator, gemessen mit einem in die Luftführung eingebauten Flügelrad-Anemometer A, wurde zwar zur Verkürzung der Versuchszeit gegenüber derjenigen, die bei der gewöhnlichen Verwendung des Ionenzählers üblich ist, erheblich gesteigert (Fördermenge bis nahezu 10 Liter/Sek.), jedoch nicht über die bei der verwendeten Höhe

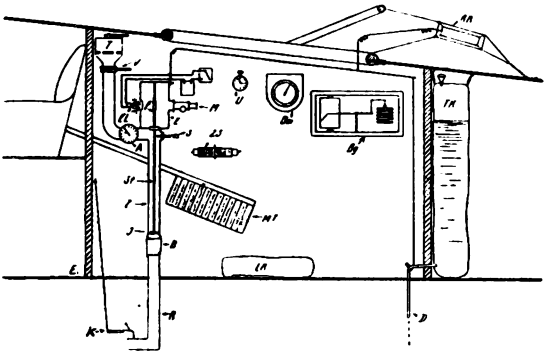


Abb. 1. Einbau des Ionenzählers im Flugzeug

der Aufladung und der Dimensionierung des Kondensators für Sättigungsstrom zulässige Grenze, was wir durch besondere Versuche im Laboratorium mit Variierung der Ventilationsstärke kontrollierten.

Die gleichzeitigen aerologischen Daten während der Flüge wurden meteorographisch und mit Augenbeobachtungen im Flugzeuge, sowie vom Boden aus durch Pilotballonverfolgung gewonnen.

Die Ergebnisse von zwei Flügen, die wir in Halle an aufeinanderfolgenden Tagen mit ähnlichem antizyklonalem Wetter ausführten, sind in der umstehenden Tabelle zusammengestellt.

Im Einklang mit unseren Untersuchungen im Freiballon[1]) nimmt der Ionengehalt mit der Höhe zu, und es ist für die gleiche Höhe $E_+ > E_-$. Die E-Werte sind von derselben Größenordnung wie die bei unseren Ballonfahrten in 3—4 km Höhe gefundenen. Systematische, durch das Flugzeug bedingte Fehler liegen offenbar nicht vor.

[1]) A. Wigand, Physik. Zeitschr., Bd. 22, p. 36 (1921).

Digitized by Google

Zeit h m	See-höhe km	Luft-druck mm	Temp. ° C	relat. Feuch-tigkeit %	Ionengehalt (ESE) pro m³ E_+	E_-	$E_+ + E_-$	$E_+ - E_-$	E_+/E_-	Bemer-kungen
11 a 56	5,20	395	— 15,8	61	1,143	—	2,086	+ 0,200	1,23	23. 7. 1919 Beob-achter K.
12 p 1										
5	5,20	395	— 15,8	61	—	0,943				
11										
16	3,30	506	— 5,0	77	—	0,608	—	—	—	
21										
10 a 0	4,30	448	— 10,3	67	—	0,842	—	—	—	24. 7. 1919 Beob-achter W.
5										

Die Brauchbarkeit dieser Methode, die zeitliche Mittelwerte des Ionengehalts für einige Minuten Versuchsdauer ergibt, ist damit erwiesen. Hat man gleichzeitig oder kurz nacheinander für die gleiche Höhe die polaren Werte E_+ und E_- bestimmt, so ist deren Quotient E_+/E_- die „Unipolarität" des Ionengehalts, die Differenz $(E_+ - E_-)$ die freie Raumladung der betreffenden Luftschicht, und zwar hinsichtlich des Gehalts an „kleinen", leicht beweglichen Ionen, die in den bodenfernen Luftschichten allein vorhanden sind, und auf denen auch in den bodennahen Schichten fast allein die Elektrizitätsleitung der Atmosphäre beruht.

Der Wert von + 0,2 elektrostatischen Einheiten für die freie Raumladung pro m³, den wir in 5,20 km Seehöhe im Flugzeuge gemessen haben, ist insofern bemerkenswert, als er zeigt, daß auch noch in solcher Höhe eine positive Raumladung von gleicher Größenordnung vorhanden ist, wie sie früher in geringeren Höhen gefunden wurde. Dabei ist zu betonen, daß diese Flugzeugmessungen erstmalig die Raumladung in der freien Atmosphäre ohne die im Freiballon unvermeidliche Störung der Ionenverteilung durch das Luftfahrzeug ergeben haben.

Die polare Leitfähigkeit (λ_+ und λ_-) läßt sich durch analoge Anpassung des Gerdienschen Apparats an das Flugzeug messen.

Will man statt der subjektiven Beobachtung eine photographische Registrierung des Ionengehalts und der Leitfähigkeit haben, wozu sich das Wulf-Elektrometer leicht einrichten läßt, so braucht man noch eine automatische Vorrichtung zum Aufladen und Umladen in bestimmten Zeiträumen.

b) Die Bestimmung von Momentanwerten des Ionengehalts und der Leitfähigkeit ist im Flugzeuge möglich, wenn man den vollen

Digitized by Google

Fahrtwind durch den Kondensator streichen läßt und diesem passende Abmessungen, besonders genügend große Fläche quer zum Winde gibt. Dadurch bekommt die Stromstärke der Entladung im Kondensator eine direkt meßbare Größe, und man braucht nicht mehr den zeitlichen Spannungsabfall am Zerstreuungskörper zu messen. Abb. 2 zeigt das Schema einer solchen Versuchsanordnung für den Ionengehalt.

Der Kondensator wird entweder aus zahlreichen, wabenartig nebeneinander angeordneten Röhren mit zentrischen Stabelektroden (Feld senk-

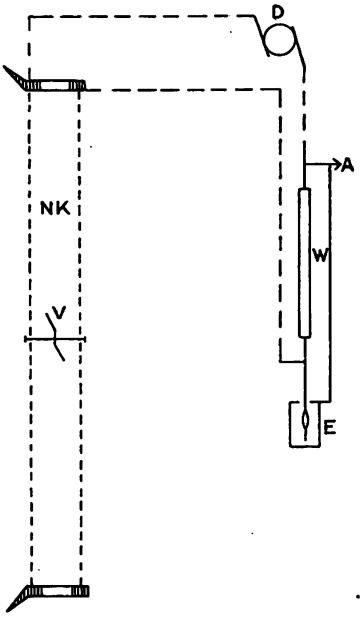


Abb. 2. Schema eines Flugzeugapparats zur Messung von Momentanwerten des Ionengehalts

recht zum Luftstrom) oder konstruktiv einfacher als Netzkondensator NK (Feld parallel zum Luftstrom) ausgebildet, für Messung des Ionengehalts mit einem Anemographen V versehen und seitlich oder unten außen am Flugzeugrumpfe angebracht.

Die den Abmessungen des Kondensators für Sättigungsstrom oder freien Strom entsprechende Entladungsspannung von einigen 100 Volt liefert eine mit Luftschraube angetriebene kleine Gleichstrom-Dynamomaschine D oder eine kleine Hochspannungsbatterie.

Eine Überschlagsrechnung ergibt für die Stärke des Sättigungsstroms bei der Bestimmung des Ionengehalts mit einem Kondensator von $^1/_2$ m^2

Digitized by Google

Fläche quer zum Wind (Kreis von 0,8 m Durchmesser) den Wert $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ Amp. Dabei ist als durchschnittlicher Ionengehalt in den unteren Luftschichten der Wert $E_+ = E_- = 0{,}5$ elektrostatische Einheiten im m^3 und als Luftgeschwindigkeit 30 m/Sek. angenommen.

Die Strommessung wird bei den zu erwartenden Stromstärken von 10^{-8} — 10^{-9} Amp. mit bester Isolation nach den heute verfügbaren Methoden sicher ausführbar sei, auch mit Registrierung. Man mißt entweder mit dem Wulf-Elektrometer E an den Enden eines großen, unveränderlichen und temperaturunempfindlichen Widerstandes W; der Pfeil A führt als „Erdleitung" zum Motor. Oder man verwendet Glühkathodenröhren zur Verstärkung und kann dann mit einem Zeigergalvanometer messen. Saitengalvanometer erwiesen sich bei unseren Probeflügen wegen zu starken Vibrierens der Saite als unbrauchbar.

4. Spannungsgefälle, Selbstaufladung des Motors

Die Messung des luftelektrischen Spannungsgefälles vom Flugzeuge aus wird gestört durch die Selbstaufladung des Motors. Es ist also leider nicht so, wie wir anfangs hofften, daß die hohe Leitfähigkeit der heißen Abgase des Motors zu schneller Ausgleichung etwaiger Eigenladung ausreichte. Der Vorgang der Motoraufladung sowie die Möglichkeit ihrer Beseitigung war daher zunächst zu studieren.

Die für das Flugzeug entwickelten Versuchsmethoden und ihre Ergebnisse lassen sich dann leicht auf das Luftschiff übertragen und können zu dessen Betriebssicherung Verwendung finden. Durch laufende Kontrolle der Spannung vom Luftfahrzeug aus kann man sich über das Auftreten hoher Spannungsunterschiede, die zu Funkenentladungen Anlaß geben könnten, unterrichten und ihre Beseitigung durch geeignete Ausgleicher vornehmen. Oder man bildet nach einem Vorschlag von Ebert den Spannungsanzeiger so aus, daß er beim Auftreten gefährlicher Spannungen selbsttätig einen Ausgleicher einschaltet. Außerdem wird mit dem Spannungsanzeiger der Luftschiffführer bei Gewitterlage zur Auswahl elektrisch und damit auch dynamisch unbedenklicher Luftschichten befähigt durch Änderung von Höhenlage und Kurs, was besonders im Weitluftverkehr bei unvollständiger meteorologischer Beratung von Wert ist.

a) Meßverfahren.

Wie beim „Einkollektorverfahren", das wir bei den Halleschen Ballonhochfahrten ausgebildet hatten[1]), bestimmten wir, um möglichst einfache Versuchsbedingungen zu haben, den Spannungsunterschied zwischen dem

[1]) E. Everling, Verh. d. D. Physik. Ges., Bd. 16, p. 240 (1914); E. Everling u. A. Wigand, Ann. d. Phys., Bd. 66, p. 261 (1921).

Digitized by Google

Flugzeug und einem Kollektor, der bei den Vorversuchen einige Meter tief freischwebend nach unten wie ein „Antennenei" ausgelassen (Abb. 3) und bei den endgültigen Messungen starr nach oben 1—2 m hoch über der oberen Tragfläche befestigt war (Abb. 4).

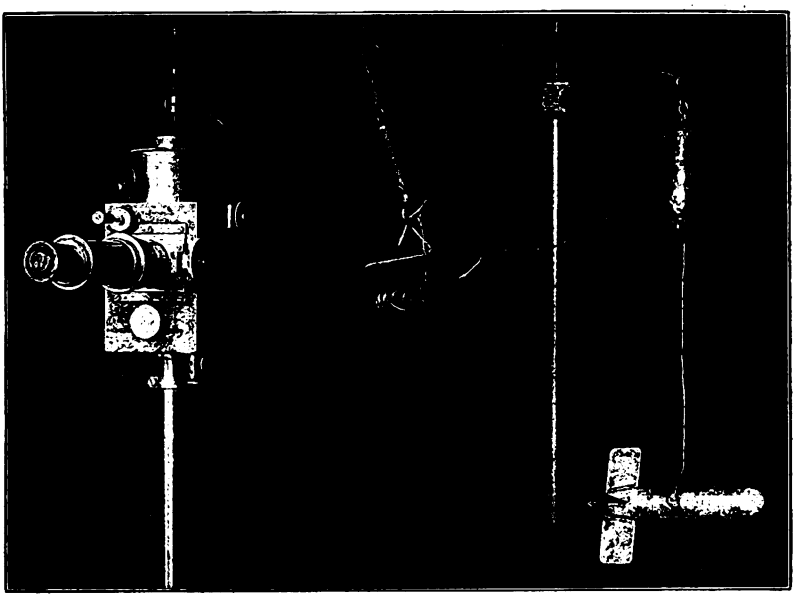


Abb. 3. Wulf-Elektrometer, Isolatoren und radioaktiver Flugzeugkollektor Nr. II (Laboratoriumsaufstellung).

Das Flugzeug selbst nimmt, wenn es keine Eigenladung besitzt, eine bestimmte Spannung an, die wegen der starken Leitfähigkeit der heißen Auspuffgase etwa derjenigen Niveaufläche entspricht, die im ungestörten elektrostatischen Erdfelde durch den Auspuff geht.

Befindet sich, wie es bei unseren Versuchen der Fall war, der Auspuff über der oberen Tragfläche, so ist das Gebiet oberhalb des Auspuffs nur wenig gestört. Und ein mittels der Starrbefestigung 1 m hoch in dieses Gebiet gebrachter Kollektor müßte bei einem von oben nach unten gerichtetreten, ungetörten natürlichen Spannungsgefälle von 100 Volt/m eine um und 100 Voslt höhere Spannung annehmen als das Flugzeug.

Unterhalb des Flugzeugs ist das Feld beträchtlich deformiert und der zwischen dem Flugzeug und einem nach unten ausgelassenen Kollektor gemessene Spannungsunterschied muß mit einem Reduktionsfaktor multipliziert werden, damit man das wahre Spannungsgefälle erhält. Die Bestimmung dieses Reduktionsfaktors geschieht durch Modellmessungen, wie

Digitized by Google

sie von Herrn W. Müller[1]) unter meiner Leitung zu diesem Zwecke vorgenommen worden sind.

Gleich bei den ersten Messungen im Flugzeuge zeigte sich eine Abhängigkeit des Spannungsunterschieds Kollektor-Flugzeug von der Umdrehungszahl des Motors, ein Zeichen dafür, daß das Flugzeug eine Eigenladung annahm, deren Größe sich mit der Drehzahl änderte.

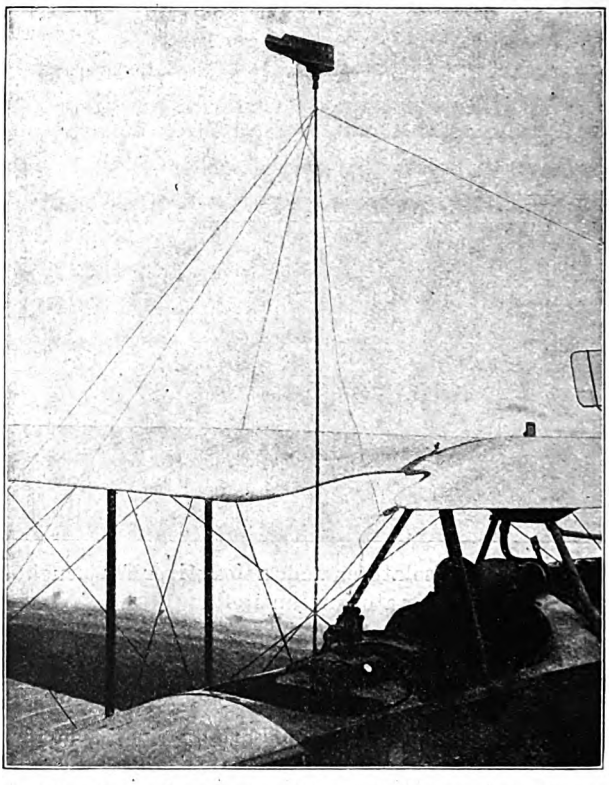


Abb. 4. Starrbefestigung eines Wasserkollektors am Flugzeuge

Eine Eigenladung ändert das Feld in der Umgebung des Flugzeugs. Bei geringer positiver Ladung tritt in einem von oben nach unten gerichteten Felde eine sonst oberhalb des Flugzeugs verlaufende Niveaufläche in das Flugzeug ein, und man hat über dem Flugzeug eine Auflockerung, unter ihm eine Anhäufung der Niveauflächen. Überschreitet aber die positive Eigenladung einen bestimmten Wert, so bildet sich unmittelbar über dem Flugzeug ein Gebiet umgekehrten Spannungsgefälles aus. Oberhalb dieses Gebietes herrscht dann wieder die normale Richtung des natür-

[1]) W. Müller, Ann. d. Phys., Bd. 63, p. 585 (1920).

Digitized by Google

lichen Gefälles, jedoch mit geschwächtem Gradienten. Unterhalb des Flugzeugs ist auch bei dieser hohen Eigenladung die Feldrichtung die des ungestörten Feldes mit verstärktem Gradienten. Man vergleiche hierzu Tafel IV von Maxwells „Treatise", wo die Störung eines homogenen Feldes durch eine geladene Kugel dargestellt ist, und die Fig. 12—14 der zitierten Müllerschen Arbeit, welche die gestörte Feldgestaltung in der Umgebung des Korbes eines verschieden stark elektrisch geladenen Ballons zeigen.

Zur Kennzeichnung der Güte der verwendeten Kollektoren geben wir ihre Ladezeit und ihren Leitwert an. Denn da es sich um sehr schnell wirkende Kollektoren handelt, würde die Bestimmung der „Halbwertzeit" zu ungenau ausfallen. Die Ladezeit ist die Zeit bis zur Ausgleichung des anfänglichen Spannungsunterschieds auf 5%, also bis zur praktischen Erreichung des Endwertes der Spannung. Der Leitwert $\mathcal{A}$ charakterisiert die Wirksamkeit des Kollektors unabhängig von der Kapazität C des gesamten Systems und ist definiert als die Entladestromstärke pro Volt Spannungsdifferenz: $\mathcal{A} = C \cdot \frac{dV}{dt} \cdot \frac{1}{V_0 - V}$.

Nach unbefriedigenden Versuchen mit Lunten haben wir die wegen ihrer kräftigen Wirkung auch sonst bevorzugten radioaktiven (α-Strahler-) und Wasserzerstäuber-Kollektoren den Bedingungen im Flugzeuge angepaßt.

Radioaktive Kollektoren: Zum freischwebenden Auslassen unterhalb des Flugzeugs verwendeten wir als Kollektoren stromlinige Metallkörper mit Stabilisierungsflossen (Nr. II, Abb. 3) und RaF-Aktivierung. Diese lagen zwar ruhig im Winde, machten aber bei kleinen Höhen- und Geschwindigkeitsschwankungen des Flugzeugs merkliche Höhen- und Seitenbewegungen relativ zum Flugzeuge, so daß der Ort des Kollektors nicht mit genügender Konstanz definierbar war. Wir gingen daher zur starren Kollektorbefestigung oberhalb des Flugzeugs über, was auch für die Wasserkollektoren das gegebene war (Abb. 4).

Die Wirksamkeit der üblichen radioaktiven Kollektoren nimmt bekanntlich mit zunehmender Stärke der Belüftung ab. Bei der starken Ventilation im freien Fahrtwind des Flugzeugs von etwa 30 m/Sek. wird die von den α-Strahlen des Kollektors leitend gemachte Luft so schnell nach hinten weggeblasen, daß die Geschwindigkeit der an den Kollektor heranwandernden Ionen zu einem beträchtlichen Ausgleich des Spannungsunterschieds zwischen Kollektor und umgebender Luft nicht ausreicht. Da sich außerdem die Ventilation mit dem Flugzustande des Flugzeugs ändert, schwankt auch die Ladezeit oder der Leitwert eines solchen Kol-

Digitized by Google

lektors in weiten Grenzen, was bei seiner Verwendung zur Messung schnell wechselnder Spannungen, besonders zur Untersuchung der Feinstruktur des atmosphärischen Spannungsgefälles, mißlich ist.

Diese beiden Übelstände wurden beseitigt durch die Konstruktion eines besonderen radioaktiven Kollektors (Nr. III, Abb. 5) für Luftfahrzeuge von genügend kurzer Ladezeit (2—3 Sek. im Flugwind), ohne Verwendung extrem starker radioaktiver Präparate, und mit praktisch ausreichender Konstanz bei allen im Fluge vorkommenden Luftgeschwindigkeiten.

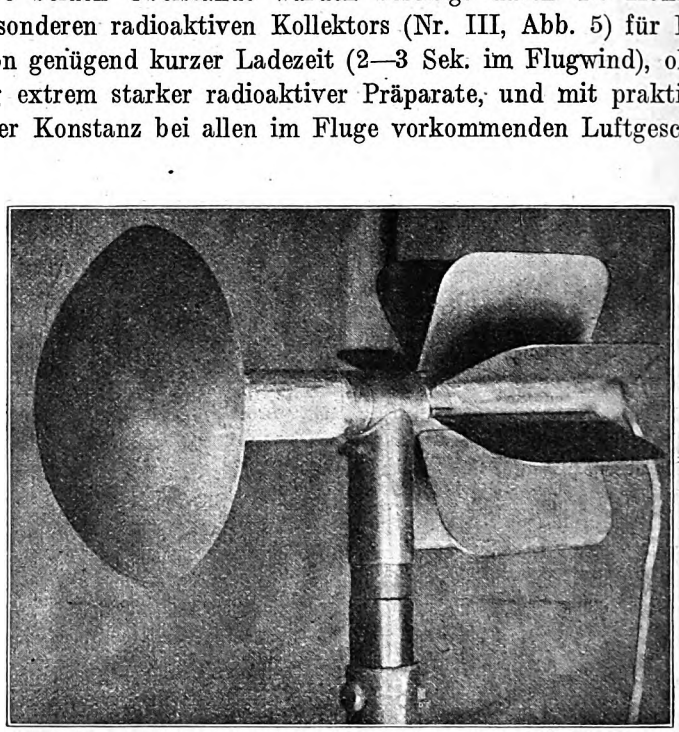


Abb. 5. Flugzeugkollektor Nr. III mit Radiothor

Die Entwicklung des radioaktiven Kollektors Nr. III aus Nr. II geschah mit folgender Überlegung:

Der Strömungszustand hinter einem Hindernis von geeigneter Form kann infolge der Wirbelbildung so gestaltet werden, daß die Belüftung eines in die Wirbelluft gebrachten Körpers in gewissen Geschwindigkeitsgrenzen nur wenig von der Luftgeschwindigkeit abhängt. Diese Erfahrung machte ich bereits früher bei der Belüftung des Thermometers eines Flugzeug-Meteorographen[1]).

Für den vorliegenden Fall wurde in einem Vorversuch auf das Vorderende des Kollektors Nr. II ein mit RaF aktivierter Kupferzylinder geschraubt, nachdem die anfänglich auf den Flossen am hinteren Ende befindliche Aktivierung entfernt worden war. Dann wurde vor den Kollektor

[1]) A. Wigand, Beitr. z. Physik. d. fr. Atm., Bd. 9, p. 137 (1920/21).

Digitized by Google

eine Porzellanschale gehalten. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe im künstlichen Luftstrom. Die Ausgleichswirkung war besser, wenn der aktivierte Teil zuerst vom Winde bestrichen wurde (b); die ionisierte Luft kann dann auf einer längeren Strecke beim Vorbeistreichen an den Metallteilen des Kollektors einen Spannungsausgleich bewirken.

Windgeschwindigkeit in m/Sek.	0	15	20	23	26	0
Zeit gleichen Spannungsabfalls in Sek.:						
a) aktivierter Teil am Ende des Kollektors	41	122	172	184	210	42
b) aktivierter Teil am Anfang des Kollektors	36	64	77	84	95	40
c) wie b, jedoch mit vorgehaltener Schale	38	57	60	59	62	40

Bei vorgesetzter Schale (c) nahm die Wirksamkeit des Kollektors mit Steigerung der Ventilation von 0 auf 26 m/Sek. nur um etwa 50 % ab, während ohne Vorsetzung der Schale bei derselben Ventilationssteigerung eine Vergrößerung der Entladungszeit auf das $2^1/_2$fache (b) bis 5fache (a) eingetreten war. Auch die gewünschte Unabhängigkeit der Entladungswirkung von der Luftgeschwindigkeit innerhalb des beim Fluge in Betracht kommenden Geschwindigkeitsbereichs war durch das Vorsetzen der Schale erreicht worden.

Es wurde dann im Windkanal die günstigste Größe und Form der Vorsatzschale ausprobiert und auf Grund der gemachten Erfahrungen der radioaktive Kollektor Nr. III konstruiert, und zwar mit Radiothor als α-strahlender Substanz.

Man sieht in Abbildung 5 hinter der Vorsatzschale die helle, mit 0,5 mg RaTh aktivierte Fläche und am Ende 8 Flossen, die der ionisierten Luft eine große Oberfläche zum Ladungsausgleich bieten. Die Abmessungen der Schale und der Flossen sind so groß gewählt, daß die Reichweite der α-Strahlen (40 mm bei Atmosphärendruck) voll zur Ionisierung ausgenutzt wird, indem man die gesamte ionisierte Luftmasse der Durchwirbelung hinter der Schale sowie der Ionenentziehung an den Flossen unterwirft. Das nach unten gehende kurze Halterohr sitzt auf einem Hartgummiisolator und dieser auf einem mit Drähten verspannten Stahlrohr 1—2 m über dem Flugzeug (vgl. die Starrbefestigung eines Wasserkollektors in Abb. 4). Am Schwanzende wird der Zuleitungsdraht festgeklemmt.

Rauchversuche über den Strömungszustand im Wirbelfelde hinter der Schale, die wir im künstlichen Luftstrom anstellten, zeigten, daß durch das Vorsetzen der Schale die Geschwindigkeit der an der aktivierten Fläche vorbeistreichenden Luft bedeutend verringert worden war: Durch ein Rohr dorthin geblasener Rauch hielt sich bei vorgesetzter Schale wesentlich länger als ohne die Schale.

Digitized by Google

Dieser Kollektor ist konstruktiv zuverlässig, im Gebrauche bequem, bedarf keiner Wartung und hat sich bei vielen Flügen, auch im neuen Amerika-Zeppelin-Luftschiff gut bewährt.

Zur Untersuchung seiner Eigenschaften und besonders zur Feststellung seines Leitwerts im künstlichen Luftstrome wurde der Entladungsvorgang für genauere Zeitbestimmung verlangsamt durch Zuschaltung eines Kondensators, der die Gesamtkapazität von RaTh-Kollektor und Elektrometer auf 1400 cm erhöhte. Die Bestimmung der einzelnen Punkte der Entladungskurve geschah mit einer Sekundenuhr. Die folgende Tabelle zeigt das Ergebnis dieser Versuche:

Abgelesene Voltzahl		133	118,5	104	89	74	59	39
Abgelesene Zeit in Sekunden bei einer Windgeschwindigkeit von	0 m/Sek.	0	7	15	25	40	60	85
	0 „	0	7,5	16	26	41	57	80
	17 „	0	5	10	15	22	32	45
	17 „	0	5	10	15	22,5	32	45
	21 „	0	5	11	16	24	34	47
	21 „	0	5	10	15	24	34	47
	25 „	0	5	11	17	25	35	50
	27 „	0	5	10	16	25	35	50
	29 „	0	6	11	19	27	39	55
	32 „	0	5	11	17	26	38	55
	34 „	0	5	11	20	28	40	58
	(36 „	0	5	13,5	21,5	32	46	67)?
	0 „	0	9	19	32	46	64	95
	0 „	0	9	17	27	40	60	90
$A \cdot 10^{11}$ Amp./Volt im Mittel bei 17—27 m/Sek.		3,6	3,8	4,3	3,8	3,8	4,6	
		(Mittelwert: 4,0)						

Der Kollektor wirkt also im Flugwind noch besser als ohne Ventilation und zeigt im Bereich der Flugwindwerte merklich konstante Wirkung.

Man erhält aus diesen Beobachtungen nach der angegebenen Formel den Leitwert A des Kollektors (Entladestromstärke pro Volt Spannungsdifferenz) z. B. bei 21 m/Sek. Windgeschwindigkeit und für den Anfang der Entladungskurve:

$$A = C \cdot \frac{dV}{dt} \cdot \frac{1}{V_0 - V} = \frac{1400}{9 \cdot 10^{11}} \text{ Farad} \times \frac{14{,}5 \text{ Volt}}{4 \text{ Sek.}} \times \frac{1}{\frac{(133 + 118{,}5) \text{ Volt}}{2}} =$$

$$= 3{,}6 \cdot 10^{-11} \text{ Amp./Volt.}$$

Digitized by Google

Aus den gemessenen Werten bei 17—27 m/Sek. sind die Werte von A berechnet und die Mittelwerte unten in die vorstehende Tabelle eingetragen worden. Der Gesamtmittelwert ist $A = 4{,}0 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt. Ein ausgesprochener Gang in den Abweichungen der für die verschiedenen Spannungen gefundenen A-Werte vom Mittel ist nicht zu erkennen; die Konstanz ist bei der gewählten Meßgenauigkeit befriedigend und erweist die Berechtigung von Definition und Ansatz der mit „Leitwert" bezeichneten Größe A zur Charakterisierung der Kollektor-Wirksamkeit.

Wasserkollektoren: Um möglichst momentane Wirkung zu erlangen, wurde für die Flugzeug-Wasserkollektoren im Prinzip das bei unseren Halleschen Ballon-Hochfahrten von Lutze[1]) zum Kollektor angewandte Zerstäuberverfahren benutzt, bei dem eine kombinierte Druck- und Saugwirkung stattfindet. Als Gebläse diente der freie Fahrtwind oberhalb des Flugzeuges, wo der Kollektor mit Zwischenschaltung eines Hartgummi-Isolators wie der RaTh-Kollektor Nr. III starr befestigt wurde (Abb. 4).

Im hinteren Teile eines Wasserkastens von stromlinigem Grundriß und mit horizontalen und vertikalen Leitflossen am Schwanzende wurde ein spitz auslaufendes Steigrohr senkrecht nach oben geführt. Durch den Staudruck des Fahrtwindes auf die dem Winde zugekehrte Einfüllöffnung trat das Wasser an der Ausflußöffnung des Steigrohrs aus und wurde zerstäubt.

Die Ladezeit dieses Kollektors betrug 1—3 Sek. im Fluge. Dieselbe Wirksamkeit erhielt man auch, wenn man, statt das Steigrohr am Kastenende senkrecht nach oben herauszuführen, seitlich an der Stelle größten Querschnitts und damit größter Luftgeschwindigkeit je ein innen bis fast unmittelbar an den Gefäßboden reichendes Röhrchen wagerecht herausgehen ließ.

Der Kollektor stellt in beiden Anordnungen ein für kurze Flüge brauchbares Gerät dar und ist auch bei einigen Flügen mit Erfolg verwendet worden. Für längere Flüge jedoch ist er des verhältnismäßig großen Wasserverbrauchs wegen nicht verwendbar. Der Staudruck beträgt günstigstenfalls 6 cm Wassersäule; der Höhe des Gefäßes ist damit eine Grenze gesetzt, und man müßte für längere Flüge unförmig breite Kästen bauen, deren zuverlässige Befestigung auf einem Hartgummi-Isolator technisch unmöglich ist, oder aber eine Pumpe zum Nachfüllen verwenden, was die Isolation erschweren und die Kapazität vergrößern würde.

---

[1]) G. Lutze, Physik. Zeitschr., Bd. 14, p. 1148 (1913); Verh. d. D. Physik. Ges., Bd. 15, p. 1100 (1913).

Digitized by Google

Wir haben deshalb noch einen anderen Weg beschritten, um bei geringem Wasserverbrauch und feiner Zerstäubung doch noch unter Ausnutzung des Fahrtwindes als Gebläse eine größere Kastenhöhe verwenden zu können.

Bei der Bruhnschen Saugdüse wird unter doppelter Benutzung einer Venturi-Düse die Geschwindigkeit des Luftstroms im Innern der Düse durch Querschnittsverringerung so gesteigert, daß man an der Stelle des kleinsten Querschnitts der inneren Düse eine bis auf das 12fache gesteigerte Saugwirkung erhält.

Um diese Düse als Zerstäuber für durch das Saugrohr eintretendes Wasser mit Kollektorwirkung geeignet zu machen, ist es erforderlich, sie hinten mit einem feinmaschigen Sieb abzuschließen, damit die Ablösung der Tröpfchen da erfolgt, wo ein elektrisches Feld vorhanden ist, das ihnen durch Influenz eine Ladung erteilen kann.

Eine solche Bruhnsche Düse mit Siebabschluß befriedigte jedoch noch nicht, da ihre Zerstäuberwirkung im Fahrtwind des Flugzeugs nicht intensiv genug ist, so daß sie eine hohe Ladezeit von 8—20 Sekunden ergab. Ihr Leitwert wurde durch Versuche im künstlichen Luftstrom wie beim RaTh-Kollektor Nr. III bestimmt: Er nimmt mit der Windgeschwindigkeit zu und ist von derselben Größenordnung wie beim RaTh-Kollektor, dessen relativ kleinere Ladezeit auf seiner geringeren Kapazität beruht.

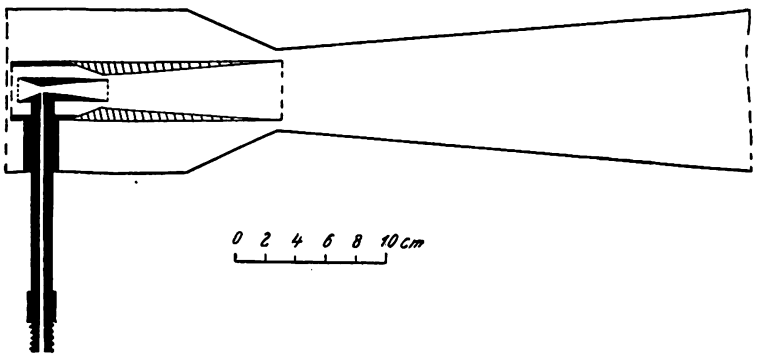


Abb. 6. Dreifachdüse für Wasserzerstäubung

Eine Steigerung der Luftgeschwindigkeit um 30% an der engsten Stelle des inneren Düsenrohres und damit eine entsprechende Verstärkung der Zerstäubung und Kollektorwirkung ließ sich erreichen, indem eine dritte Venturi-Düse mit Siebabschluß um die Bruhnsche Doppeldüse gesetzt wurde. Diese dreifache Düse (Abb. 6) verwendeten wir aber wegen ihrer unbequem großen Ausmaße nicht als Meßkollektor, sondern nur für Versuche zur Ausgleichung der Eigenladung des Flugzeuges.

Digitized by Google

b) Versuchsergebnisse:

Allgemeines: Nach einer früher herrschenden Ansicht sollte ein Explosionsmotor vermöge der hohen Leitfähigkeit seiner Auspuffgase als guter Ausgleicher für etwaige Eigenladungen des Luftfahrzeugs wirken. Dem ist aber keineswegs so. Der Motor wirkt vielmehr Ladung erzeugend wie eine Elektrisiermaschine; und die Leitfähigkeit seiner Auspuffgase setzt nur (neben der luftelektrischen Zerstreuung) der Selbstaufladung auf beliebig hohes Potential eine Grenze.

Theoretisch läßt sich die Selbstaufladung des Motors und die Ausgleichung seiner Eigenladung folgendermaßen darstellen:

Bezeichnet man die Kapazität eines sich elektrisch aufladenden Systems mit C, seine augenblickliche Spannung mit V, so ist die zurzeit in ihm aufgespeicherte Elektrizitätsmenge $Q = C \cdot V$. Die gerade vorhandene Spannung V erzeugt über die unvollkommene Isolation einen Verluststrom i_W, dessen Größe gegeben ist durch $i_W = V/W$; W ist der Isolationswiderstand. Dieser Verluststrom i_W setzt sich bei einem isoliert aufgestellten oder aufgehängten Motor aus 3 Teilen zusammen: dem Strom i_{W1} über die den Motor tragenden Isolatoren, einem durch die luftelektrische Zerstreuung gegebenen i_{W2} und aus dem Strom i_{W3}, der durch die Leitfähigkeit der Auspuffgase bedingt ist.

W_1, W_2 und W_3 sind dann die entsprechenden Widerstände: W_1 der Widerstand der Isolatoren, W_2 der Widerstand der gesamten Anordnung gegenüber der umgebenden Luft und W_3 der Widerstand, den die Auspuffgase bieten. Man hat dann, da W_1, W_2, W_3 parallel geschaltet sind:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_1} + \frac{1}{W_2} + \frac{1}{W_3}$$

und

$$i_W = i_{W1} + i_{W2} + i_{W3} = V \left(\frac{1}{W_1} + \frac{1}{W_2} + \frac{1}{W_3}\right).$$

Bei einem Flugzeuge im Fluge kommt als Verluststrom i_W nur $(i_{W2} + i_{W3})$ in Betracht.

Die vom Motor in der Zeiteinheit gelieferte Elektrizitätsmenge, die Ladestromstärke i_L, muß zunächst diesen Verluststrom decken; der Rest bewirkt die Aufladung, also eine Vermehrung der auf dem Motor befindlichen Elektrizitätsmenge Q, und proportional damit die Erhöhung der Spannung. Die Elektrizitätsmenge Q möge in der Zeit dt um $dQ = C \cdot dV$ zunehmen, in der Zeiteinheit also um

$$\frac{dQ}{dt} = C \cdot \frac{dV}{dt}.$$

Es ist dann:

$$i_L = i_W + \frac{dQ}{dt} = \frac{V}{W} + C \cdot \frac{dV}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Digitized by Google

Bei konstantem i_L, C und W erhält man hieraus durch Integration:

$$V = i_L \cdot W \left(1 - e^{-\frac{t}{WC}}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Die Spannung steigt exponentiell an (Abb. 7) und nähert sich einem Grenzwerte: $V_\infty = i_L \cdot W$ . . . . . (3)
Bei anderweitig bekanntem W kann man also aus der Ladestromstärke i_L die Grenzspannung V_∞ berechnen.

Im Anfangspunkt der Aufladekurve ist $V = 0$ und damit auch der Verluststrom $i_L = V/W = 0$; man erhält aus Gleichung (1) oder (2):

$$i_L = C \cdot \frac{dV_0}{dt} = C \cdot tg\alpha \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Diese Beziehung liefert die Möglichkeit, bei bekanntem C aus dem beobachteten untersten Teile der Aufladungskurve die Ladestromstärke i_L

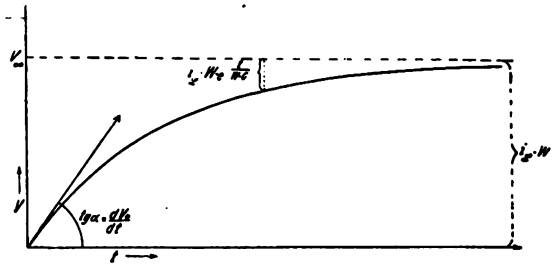


Abb. 7. Zeitlicher Verlauf der Motoraufladung

zu berechnen und damit, wenn man auch die Grenzspannung V_∞ mißt, den Isolationswiderstand W zu bestimmen.

Frühere Versuche: Auf die Selbstaufladung der Luftschiffmotoren während der Fahrt ist zuerst Dieckmann[1]) aufmerksam geworden. Er und Fischer[2]) sowie Linke[3]) haben dann an Fahrradmotoren im Laboratorium die Selbstaufladung gemessen, aber noch keine eindeutigen Verhältnisse finden können. Ferner hat G. Fuhrmann im Jahre 1914 gemeinsam mit E. Everling im Laboratorium der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt in Adlershof-Berlin einen 180 PS-Maybach-Motor auf seine Selbstaufladung eingehend untersucht; die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

---

[1]) M. Dieckmann, Zeitschr. f. Flugtechn. u. Motorluftsch., H. 1 (1911).
[2]) M. Dieckmann u. K. Fischer, ebendort, p. 56 (1912).
[3]) F. Linke, Jahrb. d. Wiss. Ges. f. Flugtechn., Bd. 2, p. 170 (1914).

Digitized by Google

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Datum 1914		13. 7.	15. 7.	14. 7.	13. 7.	13. 7.	15. 7.	15. 7.	15. 7.		15. 7.	15. 7.	15. 7.
Drehzahl	1200	410	420	450	820	820	1000	1000	1000	1050	1120	1120	1120
Leistung in PS.	Leerlauf	6,3	6,8	8,3	50,4	50,4	90,5	90,5	90,5	105	125	125	125
Auspufftemp. in ^{0}C	68	59	50	61	162	162	198	198	198		220	220	215
Kapazität C in μF	0,0057	0,0057	0,0207	0,0207	0,1007	0,1007	0,0207	0,0207	0,0207	0,0207	0,0207	0,0207	0,0207
dV_0/dt in Volt/Sek. ..	1,30	1,34	0,92	0,92	0,90	0,66	4,43	3,85	5,20	4,40	3,60	4,70	2,90
i_L in μ Amp. .	0,0074	0,0076	0,0190	0,0190	0,091	0,066	0,092	0,080	0,108	0,091	0,075	0,097	0,060
Vorzeichen ...	(?)	+	+	+		+	—	(?)	(?)	(?)	+	+	+
[W] in Megohm	53300	154000		176000				244000		123000		290000	
[V_∞] in Volt	390	1170		4900				19500		11200		28700	

Digitized by Google

Wegen unzureichender Kühlung konnte der Motor nicht voll (entsprechend 1260 Umdrehungen pro Min.) und nur für kurze Zeit belastet werden. Auch machte die Isolation der Aufstellung Schwierigkeiten. Da die Endaufladung V_∞ über den Meßbereich des verwendeten Elektrometers hinausging, wurde nur die Ladestromstärke i_L aus dem Anfangsteil der Aufladungskurve nach der vorstehenden Gleichung (4) bestimmt. Ein anschließender Entladungsversuch bei stillgesetztem Motor diente dann zur Feststellung des „Isolationswiderstandes".

Bei allen solchen Motorversuchen im Laboratorium sind die Schwierigkeiten einer befriedigenden und konstanten Isolation beträchtlich, und es ist unmöglich, die gleichen Betriebsverhältnisse für den Motor zu schaffen wie beim normalen Gebrauch im Fluge.

Die Werte des Ladestroms i_L schwankten stark; auch das Vorzeichen der Aufladung war nicht immer dasselbe. Jedoch ist eine Abhängigkeit des Ladestroms von der Motorleistung vorhanden: Der Strom wächst zunächst mit zunehmender Belastung des Motors und scheint dann nach Überschreitung eines Maximums wieder abzunehmen. Diesem Abnehmen entspricht bei den Versuchen von Dieckmann und Fischer eine Abnahme der Endaufladung mit zunehmender Drehzahl.

Eine Berechnung der Endspannung V_∞ nach der vorstehenden Gleichung (3) ist nach Fuhrmanns Messungen nicht möglich; denn der „Isolationswiderstand", ermittelt durch den Entladungsversuch bei stillgelegtem Motor, enthält nur die Komponenten W_1 und W_2 des Gesamtwiderstands W, da $W_3 = \infty$ (keine Auspuffgase!), $1/W_3 = 0$; auch W_2 (luftelektrische Zerstreuung) ist verändert gegen seinen Wert bei laufendem Motor. Das in der Tabelle angegebene [W] ist daher größer als das W bei laufendem Motor, also das aus [W] nach Gleichung (3) berechnete $[V_\infty]$ zu groß.

Auch über die Höhe der Aufladung von Luftfahrzeugen im Fluge kann man weder nach den Versuchen von Fuhrmann, noch von Dieckmann und Fischer Genaues sagen. Aus der Anzahl der Motoren, der von ihnen gelieferten Ladestromstärke und der annähernd bekannten Kapazität von Luftschiffen (12000 cm) und Flugzeugen (1000 cm)[1]) läßt sich zwar ein Maß für die anfängliche Spannungszunahme in der Sekunde er-

[1]) Die elektrostatische Kapazität eines C-Flugzeugs (Doppeldecker, Zweisitzer) von 5,50 m Länge fanden wir durch im Laboratorium ausgeführte Modellmessungen zu rund 1000 cm. Dazu wurden zwei untereinander und dem wirklichen Flugzeug geometrisch ähnliche Modelle verschiedener Größe benutzt, nach deren gemessenen Kapazitäten wir die Berechtigung zur Anwendung des Prinzips der geometrischen Ähnlichkeit prüften, um danach durch Multiplikation mit dem Vergrößerungsfaktor die Kapazität des wirklichen Flugzeugs zu berechnen.

Digitized by Google

rechnen. Bei 4 Motoren mit je 0,1 μ Amp. Ladestromstärke (Fuhrmanns Höchstwert) ergäbe sich z. B. für ein Luftschiff von 12000 cm = 0,0133 μ F Kapazität ein anfänglicher Spannungsanstieg von 30 Volt/Sek.; für ein einmotoriges Flugzeug entsprechend 90 Volt/Sek. Zur Berechnung des weiteren Spannungsanstieges und der Endspannung müßte man aber erst den Isolationswiderstand der Luft für das Luftfahrzeug und die Leitfähigkeit der Auspuffgase ermitteln. Am Schluß dieses Abschnitts wird hierauf noch zurückzukommen sein.

Eigene Versuche: Die Schwierigkeiten der Isolation und des Betriebs bei Motorversuchen im Laboratorium werden einfach überwunden, wenn man den Spannungsanstieg und den Wert der Endspannung unmittelbar im fliegenden Luftfahrzeug feststellt, was sich mit der vorstehend beschriebenen Meßanordnung für das luftelektrische Spannungsgefälle erreichen läßt, indem man mit Kollektoren vom Luftfahrzeug aus die Spannung in seiner nahen Umgebung mißt.

Hierbei ist aber folgendes zu berücksichtigen: Bei den Laboratoriumsmessungen erhält man die richtige Kurve der zeitlichen Spannungszunahme, da man hier stets die Spannung des sich aufladenden Systems (Motor) gegenüber einem Bezugskörper konstanter Spannung (Erde) mißt.

Im Luftfahrzeug aber kann man nur die Spannungsdifferenz zwischen dem sich aufladenden System (Flugzeug oder Luftschiff) und einem in seiner Nähe befindlichen Punkte (Referenzpunkt des Kollektors) feststellen; und das Potential dieses Bezugspunktes ist nicht konstant, sondern ändert seinen Wert mit der Höhe der Eigenladung des Luftfahrzeugs (wegen der Deformation des elektrischen Feldes um das Luftfahrzeug durch dessen Eigenladung), so daß die mit Hilfe des Kollektors aufgenommene Zeit-Spannungskurve nicht die richtige Kurve des Spannungsanstiegs ist, aus der man nach der Gleichung (4) die Ladestromstärke des Motors im Fluge erhalten könnte.

Es läßt sich zwar eine Formel aufstellen, aus der man nach den zwischen Kollektor und Flugzeug gemessenen Spannungswerten die Ladestromstärke richtig berechnen könnte. Doch müßte man auch hier die Anfangswerte dieser berichtigten Zeit-Spannungskurve haben, d. h. das Flugzeug müßte nach langem Gleitflug bei abgestelltem Motor seine Eigenladung gänzlich verloren haben, und man müßte dann den Spannungsanstieg bei plötzlichem Motor-Anlauf beobachten. Das läßt sich aber technisch schwer durchführen. Zudem herrschen beim Motor-Anlauf andere Verhältnisse als im stationären Lauf. Wir haben deshalb auf eine Ermittlung der Motor-Ladestromstärke im Fluge verzichtet, zumal auch die Fuhrmannschen

Digitized by Google

Messungen einen genügenden Anhalt für diese Größe geben, und uns im wesentlichen auf die Bestimmung der Endspannung beschränkt.

Das Verfahren bei den Versuchen war folgendes:

α) Vor dem Start wurde bei abgestelltem Motor die Spannung zwischen dem geerdeten Flugzeug und dem davon isolierten, auf dem Halterohr befindlichen Kollektor gemessen. Man erhält so die Richtung und relative Stärke des zurzeit herrschenden natürlichen Spannungsgefälles am Erdboden und kann bei Annahme normaler Änderung des Spannungsgefälles mit der Höhe die von ihm herrührende Spannungsdifferenz zwischen Flugzeug und Kollektor in der dann durchflogenen Höhe abschätzen.

β) Beim Probelauf des Motors vor dem Abflug wurde ebenfalls auf den Spannungsunterschied zwischen Flugzeug und Kollektor geachtet.

γ) Besonderer Wert wurde dann auf die Spannungsbeobachtung beim Anrollen und Abheben des Flugzeugs vom Erdboden gelegt.

δ) Im Fluge wurden die Hauptmessungen ausgeführt: Feststellung der Größe und Richtung der Spannung zwischen Flugzeug und Kollektor, Abhängigkeit dieses Spannungsunterschieds von der Umdrehungszahl des Motors, Erprobung der verschiedenen Kollektoren, Feststellung ihrer Ladezeit, Versuche zur Ausgleichung der Flugzeugladung.

Im ganzen wurden 30 Versuchsflüge ausgeführt, überwiegend durch Herrn Schlomka.

Gleich bei den ersten Flügen zeigte es sich, daß der Spannungsunterschied zwischen dem Flugzeug und dem nach unten freischwebend hinausgelassenen Kollektor von der Drehzahl des Motors abhängig war. Zur Bestimmung von Größe und Vorzeichen der Flugzeug-Eigenladung fehlt jedoch bei den Flügen 1—4 eine genaue Kenntnis der Lage des Kollektors unterhalb des Flugzeuges und der Spannungsrichtung, deren Feststellung durch Nähern eines geriebenen Hartgummistabes an die Elektrometersonde nicht sicher gelang.

Bei den folgenden Aufstiegen wurde deshalb der Kollektor starr nach oben befestigt und das Vorzeichen der Aufladung dadurch bestimmt, daß man den Innenkonduktor des Elektrometers mit einer Zamboni-Säule auf 150 Volt positiv oder negativ auflud und das dadurch bewirkte Zusammen- oder Auseinandergehen der Fäden beobachtete. So konnten eindeutige Vorzeichenbestimmungen gemacht werden. Um unbedingt zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, wurden stets die Elektrometerfäden sowohl bei positiver als auch bei negativer Konduktorladung beobachtet.

Einige 20 zuverlässige Flüge, bei denen die Isolation des Kollektors, der Zuleitung und des Elektrometers nicht versagte, die Vorzeichenbestim-

Digitized by Google

nung einwandfrei war und der Kollektor eine genügend kurze Ladezeit besaß, zeigten stets dieselben Ergebnisse:

α) Die am Erdboden bei abgestelltem Motor vorgenommene Bestimmung des Spannungsunterschieds zwischen Kollektor und Flugzeug ergab für das natürliche Spannungsgefälle Werte von 50—150 Volt in unmittelbarer Nähe der Flugzeughalle, wo das elektrische Feld durch die umgebenden Gebäude geschwächt war, und von 200—500 Volt auf dem freien Flugplatz. Die Vorzeichenbestimmung zeigte stets die normale Richtung des natürlichen Spannungsgefälles an, d. h. der über dem Flugzeug angebrachte Kollektor war positiv gegenüber dem geerdeten Flugzeug.

β) Beim Probelauf des Motors änderte sich für geringe Drehzahlen die Größe dieses Spannungsunterschiedes nur wenig, da das Flugzeug bei geringer Drehzahl nur eine kleine Eigenladung annimmt. Bei 1200 bis 1400 Umdr./Min. gingen jedoch die Elektrometerfäden erst bis zum Nullpunkt zusammen und dann wieder auseinander. Die bei diesen Drehzahlen vom Motor gelieferte Ladestromstärke ist so groß, daß sich das Flugzeug schon am Erdboden trotz des Verluststrom-Anteils über Räder und Sporn stark auflädt, und zwar positiv, da sich die Richtung des Spannungsunterschieds zwischen Kollektor und Flugzeug umkehrte.

γ) Beim Anlaufen des Motors zum Start zeigte sich ebenfalls dieses Zusammen- und Wiederauseinandergehen der Fäden.

δ) Im Fluge hatte der über dem Flugzeug befindliche Kollektor bei Vollgas mit 1340—1400 Umdr./Min. eine um 1050—1250 Volt geringere Spannung als das Flugzeug. Beim Drosseln des Motors ging dieser Spannungsunterschied herunter und betrug für 1200 Umdr./Min. nur noch 850 Volt; bei weiterem Drosseln nahm die Spannung zwischen Kollektor und Flugzeug noch mehr ab. In genügend langem Gleitflug bei abgestelltem Motor wurde die Spannungsdifferenz allmählich zu 0 und nahm dann wieder zu, wobei das Vorzeichen sich umkehrte, bis man schließlich nur noch das natürliche Spannungsgefälle feststellen konnte. Ein Wiederanlaufen des Motors brachte in kurzer Zeit nach Umkehrung des Vorzeichens wieder die vorigen Spannungswerte hervor, so daß der Beobachter unmittelbar aus der am Elektrometer abgelesenen Spannung die Drehzahl hätte angeben können.

Alle drei untersuchten Motortypen (160 PS Mercedes, 200 und 220 PS Benz) zeigten dieselbe Aufladung dem Vorzeichen und auch der Größe nach. Die Abweichungen der bei den einzelnen Flügen erhaltenen Werte voneinander erklären sich leicht durch die verschiedene Feldgestaltung in der Umgebung der benutzten Flugzeuge und aus der verschiedenen Höhe der Kollektoren über dem Flugzeuge. Ließ man aber den Kollektor bei einem

Digitized by Google

Flugzeug stets in derselben Lage, so waren die (auch an verschiedenen Tagen gemessenen) Spannungswerte bei denselben Drehzahlen genau dieselben.

Von dem großen Beobachtungsmaterial sei in folgendem eine Auswahl von drei Flügen wiedergegeben:

2. Flug.

4. IV. 1921 vorm. 10 Uhr in Johannisthal.

Flugzeug: Sablatnig-Limousine, Eindecker mit 220 PS-Benzmotor.
Kollektor: RaF-Kollektor (Nr. I), schwebend 4 m tief nach unten ausgelassen.
Wetter: SW-Wind, Dunstgrenze in 700 m Höhe, darüber Cu.

Beobachtungen im Fluge:

Versuch Nr.	Zeit nach Start Min. Sek.	Elektrometer Volt	Drehzahl	Höhe üb. d. Boden m	Bemerkungen
3	6 40	0	1200 Umdr./Min.	580	Aufladung
	6 45	300	(gedrosselt)		
	7 0	580			
	7 10	620			
		entladen			
4	7 15	0	,,	580	Aufladung
	7 22	170			
	7 30	380			
	7 35	580			
		entladen			
5	8 0	380	,,	580	Aufladung;
	8 20	580			Endwert über 1000 Volt
6	8 30	120	1400 Umdr./Min.	600	keine Aufladung:
	8 40	170	(Vollgas)		Schwankungen wegen
	8 48	165			Höhenänderungen d. Kollektors
7	9 20	170	1280 Umdr./Min.	680	Aufladung
	9 28	260	(gedrosselt)		
	9 35	300			
	9 45	380			
		entladen			

Digitized by Google

Versuch Nr.	Zeit nach Start Min.	Sek.	Elektrometer Volt	Drehzahl	Höhe üb. d. Boden m	Bemerkungen
8	9	54	460	1240 Umdr./Min.	680	Aufladung
	10	10	560	(gedrosselt)		
9	10	50	700	1400 Umdr./Min.	715	Entladung
	10	55	460	(Vollgas)		
	11	0	300			
	11	5	195			
	11	10	165			
12	14	30	700	1400 Umdr./Min.	700	Entladung
	14	33	580	(Vollgas nach vorherig. Drosseln)		
	14	38	380			
	14	40	300			
	14	45	220			
	14	55	195			
	15	3	185			
	15	15	150			
	15	25	150			Schwankungen wegen Höhenänderungen d. Kollektors
	15	39	165			
	15	45	185			
	15	55	180			
	16	45	185		940	
	16	55	180			
	17	8	120	1410 Umdr./Min. Vollgas	980	
13	18	0	150			
	18	8	170	(gedrosselt)		Aufladung
	18	17	260			
	18	25	340			
	18	30	380			
	18	38	465			
	18	52	580			
	18	58	660	1260 Umdr./Min.	940	Endwert üb. 1000 Volt

Digitized by Google

19. Flug.
5. I. 1923 in Adlershof.

Flugzeug: RuC I (Doppeldecker) mit 160 PS-Mercedesmotor, Hallesches Universitätsflugzeug.

Kollektor: RaTh-Kollektor (Nr. III), mit Starrbefestigung nach oben.

Beobachtungen:

α) Vor Start: Bei abgestelltem Motor 134 Volt Ausschlag; Vorzeichen der Kollektorladung positiv (bei positiver Ladung des Konduktors gingen die Fäden zusammen, bei negativer auseinander).

γ) Beim Start (Vollgas, Räder berühren noch die Erde): Fäden gehen bis zum Nullpunkt zusammen und dann wieder auseinander.

δ) Im Fluge: Bei 1200 Umdr./Min. 547 Volt
„ 1340 „ 1010 „
„ 1200 „ 547 „
„ 1340 „ 1010 „

Vorzeichen der Kollektorladung negativ (bei positiver Ladung des Konduktors gehen die Fäden auseinander, bei negativer zusammen). Darauf im dichten Nebel auch bei Vollgas nur 144 Volt; Isolationsstörung. Beim Landungsgleitflug, als kurze Zeit Gas gegeben wird, gehen die Fäden auf 390 Volt auseinander. Dieser Ausschlag geht bei weiterem Gleitflug mit abgestelltem Motor allmählich herunter.

29. Flug.
7. IV. 1923 vorm. 11.40 Uhr in Adlershof.

Flugzeug: RuC I (Doppeldecker) mit 160 PS-Mercedesmotor, Hallesches Universitätsflugzeug.

Kollektor: RaTh-Kollektor (Nr. III), mit Starrbefestigung nach oben, 85 cm höher als die Auspuffmündung.

Beobachtungen:

α) Vor Start: 90 Volt (vor der Halle); Vorzeichen der Kollektorladung positiv (bei positiver Konduktorladung erfolgt Zusammengehen, bei negativer Auseinandergehen der Fäden).

β) Bei abgestelltem und langsam anlaufendem Motor 308 Volt (auf dem Flugplatz); Vorzeichen der Kollektorladung positiv (positive Ladung des Konduktors bewirkt Zusammengehen der Fäden). Bei hoher Umdrehungszahl des Motors 660 Volt; Vorzeichen der Kollektorladung negativ (negative Ladung des Konduktors läßt die Fäden zusammengehen).

Digitized by Google

δ) Im Fluge: Bei 1380 Umdr./Min. 1090 Volt
„ 1200 „ 800 „
Beim Gleitflug gehen die Fäden allmählich zusammen.

Ursache der Flugzeug-Eigenladung: Die Reibung der Tragflächen oder des Propellers mit der umgebenden Luft kommt als Ursache für die Selbstaufladung des Flugzeugs nicht in Betracht, da nach Versuchen von G. C. Simpson[1]) auch bei den vorkommenden Fluggeschwindigkeiten durch Anblasen von Holzstücken keine merkliche Aufladung eintritt. Spring[2]) erhielt zwar durch Anblasen einer Messingkugel mit trockener Luft eine Aufladung; jedoch ist deren Höhe von viel geringerer Größenordnung als die im Flugzeug beobachtete Eigenladung. Wir erhielten beim Beblasen von Holzstücken mit Wind von 40—50 m/Sek. Geschwindigkeit im Höchstfalle eine Aufladung des Holzes auf 9 Volt.

Auch die Magnetzündung des Motors kann wohl keine Quelle der Flugzeugeigenladung sein, da die von ihr erzeugten freien Elektrizitäts-Mengen sich wahrscheinlich schnell noch innerhalb des Motors gegenseitig ausgleichen.

Die elektrische Erregbarkeit des Benzins[3]), insbesondere der Auffange- und Ausströmgefäße von Benzin, das unter Druck aus feinen Öffnungen ausfließt[4]), ergibt Aufladungen des Benzins oder der Gefäße bis zu 3000 Volt. Es könnte also vielleicht das aus dem Zerstäuber kommende Benzin zur Flugzeugaufladung beitragen, was aber unwahrscheinlich ist, da beim Vergasen und Verbrennen das Benzin in so innige Berührung mit den Metallteilen kommt, daß sich die entgegengesetzten Ladungen wohl schon innerhalb des Motors wieder vereinigen.

Ferner hat man auch bei Wasserstoff, der unter Druck ausströmt, hohe Ladungen festgestellt[5]), die eine Ursache der Aufladung von Ballonen bei ihrer Füllung sind. Für die Entstehung dieser Ladungen ist das Vorhandensein staubförmiger Verunreinigungen des Gases notwendige Bedingung. Ähnlich werden vermutlich auch beim Flugzeugmotor die

---

[1]) H. Gerdien, Jahrb. d. Wiss. Ges. f. Flugtechnik, Bd. 2, p. 179 (1914).

[2]) W. Spring, Bulletin de l'Academie roy. de Belg. (3), Bd. 4, p. 23 (1882).

[3]) M. Richter, Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien, Berlin (1893); Just, ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 202 (1904).

[4]) M. Richter, Die chem. Industrie, Bd. 35, p. 833 (1912); F. Dolezalek, Die chem. Industr., Bd. 35, p. 166 (1912); Bd. 36, p. 33 (1913); D. Holde, Ber. d. D. Chem. Ges., Bd. 47, p. 3239 (1914); Zeitschr. f. Elektrochem., Bd. 22, p. 1 u. 195 (1916); Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 21, p. 465 (1919).

[5]) W. Nusselt, ZS. d. V. D. Ing., Bd. 66, p. 203 (1922); P. Pothmann, ebendort, Bd 66, p. 938 (1922); ZS. f. Flugtechn. u. Motorluftsch., Bd. 13, p. 120 (1922); F. Ritter, ZS. f. Techn. Physik, Bd. 3, p. 222 (1922).

Digitized by Google

Auspuffgase, die an nicht gasförmigen Fremdkörpern in fein verteiltem Zustande (Ruß, Öl) reich sind, durch Reibung die Flugzeugaufladung bewirken.

Jedenfalls muß, da das Flugzeug positiv elektrisch geladen ist, die negative Ladung mit den Auspuffgasen weggeführt werden.

Das konnten wir auch durch Versuche bestätigen: Der Motor des Flugzeugs lief in der Halle, und die Abgase mußten entweder durch ein isoliertes Drahtnetz oder Messingrohr streichen oder wurden in einem kannenförmigen Gefäß aufgefangen. Es luden sich dann das

Drahtnetz	bei 600	Umdr./Min.	auf	60 Volt negativ,
„	„ 1060	„	„	105 Volt negativ,
Messingrohr	„ 1010	„	„	90—105 Volt negat.
Auffanggefäß	„ 600 u. 1020	Umdr./Min.	a.	60—90 Volt negat.

Die Auspuffgase waren also tatsächlich negativ elektrisch geladen. Die Aufladung des Flugzeugs beruht daher auf der Ablösung negativ geladener Abgase vom Flugzeug.

Ausgleichung der Flugzeug-Eigenladung: Da beim Durchstreichen eines Siebes die Aufladung des ausströmenden Wasserstoffes abnimmt (Ritter), so vermuteten wir, daß sich auch in unserem Falle die negative Ladung der Auspuffgase zum Flugzeug zurückleiten lassen würde, um so einen Ausgleich der positiven Flugzeugladung herbeizuführen. Zu diesem Zwecke brachten wir am Auspuff ein Drahtnetz an, durch das die Auspuffgase streichen mußten (Abb. 4), oder leiteten die Abgase durch ein 1,85 m langes Ofenrohr. Beide Anordnungen hatten jedoch keinen Einfluß auf die Höhe der Flugzeug-Eigenladung.

Deshalb versuchten wir, die Aufladung durch Ausgleicher zu beseitigen, die wir metallisch mit dem Motor verbanden und während des Fluges 1 m unterhalb des Flugzeugs hinausbrachten. Es wurden als Ausgleicher benutzt die Dreifachdüse für Wasserzerstäubung, der RaTh-Kollektor (Nr. III) und ein kleiner stromliniger Wasserkasten mit 12 seitlichen Öffnungen an der Stelle größten Querschnitts. Das Wasser floß diesem Kasten durch das Rohr, an dem er hinuntergeschoben wurde, aus einem im Beobachterraum befindlichen Wassersack zu.

Auch hierdurch nahm die Höhe der Flugzeugladung meistens garnicht, in einzelnen Fällen nur eben merklich ab. Der Grund für den negativen Erfolg dieser Ausgleicherversuche ist der, daß der Ladestrom des die Ladung bewirkenden Prozesses groß ist gegenüber dem von den Ausgleichern gelieferten Entladestrom.

Eine Überschlagsrechnung bestätigt das: Den Leitwert des RaTh-Kollektors hatten wir zu $4 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt erhalten, der des Dreidüsen-

Digitized by Google

zerstäubers ist höchstens $5 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt. Auch sonst schon untersuchte Kollektoren haben ähnliche Leitwerte. So beträgt der des Lutzeschen Wasserkollektors mit Saug-Druck-Zerstäubung nach Messungen von Fuhrmann bei guter Zerstäubung $4 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt. Für Wasser-Tropfkollektoren findet man $1 - 2 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt[1]). Im günstigsten Falle kann man also bei den bisher verwendeten Ausgleichern einen Leitwert von $5 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt ansetzen.

Bei unseren Flugversuchen waren die Ausgleicher so tief unter das Flugzeug gesenkt worden, daß der Punkt, an dem sie sich befanden, eine Spannung von etwa 100 Volt gegen das Flugzeug besaß. Der über den Ausgleicher fließende Entladestrom war also höchstens $5 \cdot 10^{-9}$ Amp.

Der Ladestrom eines Flugzeugmotors beträgt aber nach Fuhrmanns Messungen bei 820—1120 Umdr./Min. $6 - 10 \cdot 10^{-8}$ Amp.

In höchstens 30 Sek. nach einer Änderung der Drehzahl ist die Aufladung beendet und das Flugzeug hat die der Drehzahl des Motors entsprechende Grenzspannung V_∞ angenommen. Dann wird die gesamte, vom Motor gelieferte Elektrizitätsmenge in die Atmosphäre abgeführt, zum kleinen Teil durch luftelektrische Zerstreuung (i_{W2}), zum größten Teil durch die Auspuffgase, deren Entladestromstärke (i_{W3}) dann also $6 - 10 \cdot 10^{-8}$ Amp. beträgt.

Das Hinzufügen eines Ausgleichers bedeutet, daß eine neue Stromkomponente i_{W4} zu dem bisherigen Verluststrom hinzutritt. Dem entspricht also eine Vergrößerung von i_W, d. h. eine Verkleinerung von W, womit nach der Gleichung $V_\infty = i_L \cdot W$ eine Verkleinerung von V_∞ verbunden sein müßte.

Tatsächlich zeigte sich nun auch beim Hinausschieben der Ausgleicher im Fluge mitunter eine kleine Abnahme der Spannung zwischen Meßkollektor und Flugzeug; meistens hatte der Ausgleicher jedoch keinen Einfluß, was nach den vorstehenden Zahlen ja auch begreiflich ist, da die über den Ausgleicher fließende Entladestromstärke nur etwa 5 % der Ladestromstärke beträgt.

Allgemein ist auch klar, daß man durch derartige Ausgleicher, wenn man ihren Leitwert durch Verstärkung der radioaktiven Präparate oder günstigere Gestaltung vergrößert oder mehrere Ausgleicher zugleich verwendet, die Flugzeug-Eigenladung zwar um einen gewissen Betrag herabsetzen kann, daß aber eine vollkommene Ableitung der Eigenladung durch Ausgleicher grundsätzlich unmöglich ist, solange der Aufladeprozeß dauert.

---

[1]) E. v. Schweidler, Wiener Ak. Ber. (IIa), Bd. 107, p. 226 (1898); V. Conrad, ebendort, Bd. 111, p. 339 (1902).

Digitized by Google

Denn die Motor-Ladestromstärke i_L ist bei bestimmter Drehzahl konstant, d. h. unabhängig von der Höhe der Eigenladung des Flugzeugs. Die Entladestromstärke des Ausgleichers ist aber veränderlich, nämlich das Produkt des konstanten Leitwerts A und der variablen Spannungsdifferenz zwischen dem mit dem Ausgleicher leitend verbundenen System und dem Luftpunkte, an dem sich der Ausgleicher befindet. Die Wirkung des Ausgleichers nimmt also proportional der Spannung ab, die er beseitigen soll.

Zur vollkommenen Ausgleichung der Ladung ($V_\infty = 0$) müßte $W = 0$ gemacht werden, was sich natürlich nicht ausführen läßt. In Wirklichkeit kann man so nur eine angenäherte Ausgleichung erreichen. Das genügt allerdings für Messungen des luftelektrischen Spannungsgefälles noch nicht, wenn auch eine gefährliche Höhe der Aufladung auf diese Weise vermieden werden kann.

Würde man z. B. einen zehnmal so stark wirkenden Ausgleicher (oder 10 Stück von je $5 \cdot 10^{-11}$ Amp./Volt) verwenden und bis zu einem Punkte hinunterlassen, der eine um 1000 Volt niedrigere Spannung besäße als das Flugzeug, so würde zwar zunächst ein Entladestrom von $5 \cdot 10^{-7}$ Amp. über den Ausgleicher fließen. Dadurch würde ein Teil der Flugzeug-Eigenladung beseitigt und der Spannungsunterschied zwischen Ausgleicher und Flugzeug verringert werden, infolgedessen auch der diesem Spannungsunterschied proportionale Entladestrom abnehmen, bis er unter den Wert des Motorladestroms gesunken wäre. Das träte ein, wenn die durch den Ausgleicher gehende Niveaufläche eine um 200—120 Volt tiefere Spannung besäße als das Flugzeug selber.

Dieses in der Umgebung von Flugzeugen von ihrer Eigenladung herrührende elektrische Feld ließe sich zwar prinzipiell durch noch stärker wirkende Ausgleicher noch weiter verkleinern; praktisch wird man jedoch so stark wirkende Ausgleicher kaum verwenden.

Zudem haben unsere Flugzeugmessungen gezeigt, daß das von der Eigenladung herrührende Spannungsgefälle 2000 Volt/m nie überschreitet. Größere Spannungsgefälle (etwa durch Gewitter verursacht) können mit einem Ausgleicher stets auf diesen gefahrlosen Wert herabgedrückt werden, so daß, wenn es sich etwa um ein Luftschiff handelt, eine Zündungsgefahr durch elektrische Entladung ausgeschlossen ist. Der Ausgleicher muß jedoch an einer Stelle angebracht werden, an der ein verhältnismäßig starkes elektrisches Feld herrscht, und muß einen möglichst großen Leitwert besitzen, um plötzlich auftretende große Spannungsdifferenzen schnell beseitigen zu können.

Ein gangbarer Weg zur vollkommenen Beseitigung der Flugzeug-Eigenladung scheint mir nur in der Richtung zu liegen, daß man

Digitized by Google

einen von der Höhe der Aufladung unabhängig wirkenden Ausgleicher schafft durch Verhinderung des Entweichens geladener Abgase oder durch Vermeidung des elektrizitätserregenden Vorgangs im Motor selbst.

Messung des luftelektrischen Spannungsgefälles: Solange eine solche Vorrichtung zur vollkommenen Ausgleichung der Eigenladung des Flugzeugmotors noch nicht existiert, ist das Flugzeug zur Messung des luftelektrischen Spannungsgefälles mit einem Meßkollektor nicht zu verwenden. Denn das nahe am Flugzeuge infolge der Selbstaufladung des Motors vorhandene Spannungsgefälle übertrifft das natürliche luftelektrische um ein Vielfaches und ändert dazu seinen Wert mit der Motordrehzahl.

Man wird aber die Messung des von der Eigenladung ungestörten luftelektrischen Spannungsgefälles im Flugzeuge mit einer komplizierteren Apparatur ausführen können, wenn man nach einem Vorschlage von M. Dieckmann zwei Meßkollektoren in verschiedenem Abstand benutzt. Kennt man nämlich durch Modellmessungen in einem künstlichen elektrostatischen Felde die Feldgestaltung um ein Flugzeug herum, wenn dieses ungeladen ist und bestimmte Eigenladungen besitzt, so genügen gleichzeitige Messungen im Fluge mit zwei Kollektoren zur Bestimmung der Eigenladung des Flugzeugs und des ungestörten luftelektrischen Spannungsgefälles am Orte des Flugzeugs. Ähnlich haben bereits früher Börnstein[1]) und Tuma[2]) im Freiballon drei und vier Meßkollektoren verwendet, um zugleich die Eigenladung des Ballons und das ungestörte luftelektrische Spannungsgefälle zu messen. Im Flugzeuge kann man bei konstantem Betrieb des Motors die Eigenladung sehr konstant halten und zudem durch Ausgleicher auf einen geringen Betrag bringen, so daß auch relativ kleine Werte des luftelektrischen Spannungsgefälles in größeren Höhen meßbar werden.

Eigenpotential des Flugzeugs: Bei der Messung der Höchstaufladung eines Motors am Stand gibt V_∞ die Spannung des Motors gegenüber der Erde an. Die entsprechende Größe für ein Flugzeug in der Luft stellt dessen Eigenpotential dar. Aus der gemessenen Spannungsdifferenz Flugzeug gegen Kollektor kann man (mit oder ohne Berücksichtigung des luftelektrischen Spannungsgefälles am Orte des Flugzeugs) dieses Eigenpotential annähernd berechnen und daraus durch Multiplikation mit der Kapazität des Flugzeugs die auf ihm vorhandene freie Elektrizitätsmenge bestimmen.

---

[1]) R. Börnstein, Wied. Ann. d. Phys., Bd. 62, p. 680 (1897).
[2]) J. Tuma, Wiener Ak. Ber. (IIa), Bd. 108, p. 227 (1899).

Digitized by Google

Nach einer von Herrn Schlomka auf Grund der Potentialtheorie angefertigten überschlägigen Zeichnung des Verlaufs der Niveauflächen muß das Flugzeug auf 3000 bis 10000 Volt aufgeladen sein, damit zwischen ihm und einem 1 m über der Auspuff-Horizontalebene befindlichen Meßkollektor die von uns gemessenen Spannungsdifferenzen von 1000—2000 Volt herrschen. Bei einer Flugzeugkapazität von 1000 cm (nach unseren Messungen) würde demnach auf dem Flugzeuge eine freie Elektrizitätsmenge von ⅓ bis $1 \cdot 10^{-5}$ Coulomb vorhanden sein.

Genauere Werte des Eigenpotentials erhält man, wenn man ein Flugzeugmodell soweit auflädt, daß zwischen dem Kollektor und dem Flugzeug

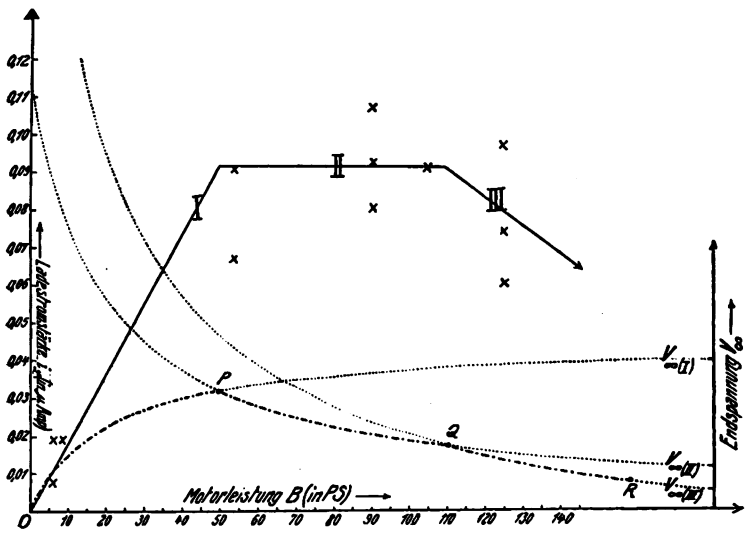


Abb. 8. Abhängigkeit der Aufladung von der Motorleistung

das bei den Flügen gemessene Spannungsgefälle herrscht. Zur Berücksichtigung des luftelektrischen Spannungsgefälles hat man das aufzuladende Modell noch in ein künstliches elektrostatisches Feld zu bringen, das an Stärke dem natürlichen luftelektrischen Felde entspricht.

Abhängigkeit der Selbstaufladung von der Motorleistung: Für die Abhängigkeit der Selbstaufladung von der Leistung des Motors erhält man folgendes Bild:

Aus den Fuhrmannschen Messungen kann man folgern, daß die Ladestromstärke i_L zunächst mit der Motorbelastung B wächst und dann nach flachem Maximum wieder abnimmt; in Abb. 8 bezeichnen die kleinen Kreuze die gemessenen Werte; die angegebenen Koordinaten-Maßstäbe gelten nur hierfür. Die Streuung der Punkte, verursacht durch die wechselnden Werte des Widerstands der Isolatoren, ist ziemlich groß.

Digitized by Google

In erster Annäherung kann man einen aus drei aneinandergesetzten Geraden bestehenden Linienzug als schematische Darstellung des Ladestrom-Belastungs-Diagramms annehmen. Diese drei Geraden I, II und III sind in Abb. 8 eingezeichnet; die Neigung der Geraden III ist für die folgende Berechnung von geringem Einfluß.

Da die Leitfähigkeit der Auspuffgase mit zunehmender Belastung größer wird (die Auspufftemperatur nimmt bei Fuhrmanns Messungen von 50 auf 220° zu), der Widerstand W_3 der Gase also kleiner, so kann man als ersten Anhalt W_3 umgekehrt proportional der Belastung B annehmen, also $W_3 = b/B$ setzen. Daß das Endergebnis sich auch bei Annahme einer anderen negativen Potenz von B nicht wesentlich ändert, ist leicht einzusehen.

Den Verlauf der Endspannung V_∞ in Abhängigkeit von der Motorleistung erhält man mit den früheren Ansätzen aus der Gleichung $V = i_L \cdot W$ durch folgende Überlegung:

Für den gesamten „Isolationswiderstand" W gilt:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_1} + \frac{1}{W_2} + \frac{1}{W_3}, \quad \text{also } W = \frac{W_1 \cdot W_2 \cdot W_3}{W_1 \cdot W_2 + W_1 \cdot W_3 + W_2 \cdot W_3}.$$

Mit der Annahme $W_3 = b/B$ wird $W = \dfrac{b \cdot W_1 \cdot W_2}{B \cdot W_1 \cdot W_2 + (W_1 + W_2)\ b}$.

Die Gleichungen der drei Geraden I, II und III für i_L in Abb. 8 mögen lauten:

I') $i_L = a \cdot B$, d. h. i_L nimmt proportional B zu;

II') $i_L = c$, d. h. i_L ist konstant;

III') $i_L = e - d \cdot B$, d. h. i_L nimmt proportional der Zunahme von B ab.

Setzt man diese Werte von i_L und den Wert von W in die Gleichung $V_\infty = i_L \cdot W$ ein und zieht die Konstanten in die Werte C_1, C_2, C_3, C_4 zusammen, so erhält man:

$$\text{I''}) \quad V_\infty = \frac{a \cdot B \cdot b \cdot W_1 \cdot W_2}{B \cdot W_1 \cdot W_2 + (W_1 + W_2)b} = \frac{a \cdot C_1 \cdot B}{B C_2 + C_3};$$

$$\text{II''}) \quad V_\infty = \frac{c \cdot b \cdot W_1 \cdot W_2}{B \cdot W_1 \cdot W_2 + (W_1 + W_2)b} = \frac{c \cdot C_1}{B C_2 + C_3};$$

$$\text{III'''}) \quad V_\infty = \frac{(e - d \cdot B)b \cdot W_1 \cdot W_2}{B \cdot W_1 \cdot W_2 + (W_1 + W_2)b} = \frac{C_4 - C_1 \cdot d \cdot B}{B\ C_2 + C_3}.$$

Das sind die Gleichungen von drei Hyperbeln, deren hier in Betracht kommende Kurventeile in Abb. 8 punktiert eingezeichnet sind.

Entsprechend den drei Geraden I, II und III ist die Kurve V_∞ (I) nur vom Nullpunkt O bis zum Punkt P, V_∞ (II) von P bis Q, V_∞ (III) von Q ab zu nehmen. Man erhält so den strichpunktierten Verlauf OPQR für V_∞, der besagt, daß die Endspannung eines sich selbst aufladenden

Digitized by Google

Motorluftfahrzeuges mit zunehmender Motorbelastung zunächst ansteigt und nach Überschreitung eines Maximums wieder abnimmt. V_∞ verschwindet erst für $i_L = 0$.

Dieser aus den Fuhrmannschen Messungen abgeleitete schematische Verlauf von V_∞ entspricht vollkommen unseren Flugzeugbeobachtungen und auch den Dieckmannschen Messungen: Bei Flug 5–30 befanden wir uns auf dem aufsteigenden Teil der V_∞-Kurve von O—P: Zunahme der beobachteten Endspannung mit Zunahme der Motordrehzahl, Abnahme der Spannung mit Abnahme der Drehzahl. Bei Flug 3 und 4 hatten wir gerade das Übergangsgebiet der Kurve bei P: bald Zunahme, bald Abnahme der Endspannung mit zunehmender Drehzahl. Bei Flug 1 und 2 waren wir auf dem abfallenden Teil PQR: mit zunehmender Drehzahl Abnahme der Spannung und umgekehrt. Dieckmann befand sich ebenfalls mit seinem Fahrradmotor auf diesem absteigenden Teil der V_∞-Kurve: Das erreichte Endpotential sank mit wachsender Drehzahl.

Über die Höchstaufladung eines bestimmten Motors läßt sich von vornherein nichts Bestimmtes sagen, da die Ausgleicherwirkung der Abgase von der Anordnung des Auspuffs und von der Motorstärke abhängt. Im allgemeinen befindet man sich bei den im Fluge üblichen Drehzahlen für stärkere (220 PS) Motoren auf dem absteigenden Teil der V_∞-Kurve, für schwächere (160 PS) Motoren auf dem ansteigenden Teil.

5. Radium-Emanations-Gehalt der Luft

Die Klärung der Frage nach den in der freien Atmosphäre wirkenden Ionisatoren, insbesondere denjenigen mit durchdringender Strahlung, erfordert eine bisher noch fehlende quantitative Bestimmung der vertikalen Verteilung der Radiumemanation. Die Ergebnisse einer solchen Untersuchung lassen dann Aufschlüsse über die Natur und den Ursprung der durchdringenden Höhenstrahlung, sowie über die Herkunft der in der freien Atmosphäre enthaltenen Radiumemanation erwarten.

Bisher liegen absolute Messungen der RaEm in der freien Atmosphäre noch nicht vor. Die Messungen am Boden, auch im Gebirge[1]), sind nicht auf die freie Atmosphäre übertragbar. Aus indirekten Messungen durch Drahtaktivierung[2]) läßt sich quantitativ nichts schließen und höchstens qualitativ folgern, daß auch in bodenfernen Luftschichten radioaktive Zerfallsprodukte vorkommen.

---

[1]) J. R. Wright u. O. F. Smith, Phys. ZS., Bd. 15, p. 31 (1914).

[2]) H. Flemming, Phys. ZS., Bd. 9, p. 801 (1908); Ill. Aeron. Mitt., Bd. 13, p. 1019 (1909); H. Brandes, Diss. Kiel (1905); H. Bongards, Arb. d. Pr. Aeron. Obs. Lindenberg i. J. 1913, Bd. 9, p. 411 (1914); Met. ZS., Bd. 31, p. 189 (1914); Bd. 36, p. 339 (1919); Phys. ZS., Bd. 21, p. 141 (1920).

Digitized by Google

Nimmt man an, daß die radioaktiven Substanzen in der Atmosphäre ausschließlich von der Erdoberfläche stammen, so läßt sich ihre mittlere vertikale Verteilung unter dem Einfluß des vertikalen Luftaustauschs mit Annahme bestimmter Werte für die „Austauschgröße" berechnen[1]). Danach wäre die Halbwertshöhe der RaEm und ihrer kurzlebigen Zerfallsprodukte etwa 1,0 bis 1,2 km; die anderen Emanationen würden noch viel schneller mit wachsender Höhe abnehmen. Bei Gewitterlage mit starker Aufwärtsbewegung der Luft ist aber langsamere, bei Anwesenheit von Sperrschichten schnellere Abnahme nach oben zu erwarten.

a) Versuchsanordnung, Eichungen.

Wir haben mit einem Halleschen Universitätsflugzeug (Ru-C I, Doppeldecker mit 160 PS-Mercedes-Motor) bei 6 Versuchsflügen mit jeweils mehreren Einzelmessungen in verschiedenen Höhenstufen bis 3,8 km Höhe den Gehalt der Luft an RaEm direkt und absolut nach einer Kondensationsmethode bestimmt. Die Versuchsflüge hat Herr Wenk ausgeführt.

Im Flugzeuge ist der starke, durch geeignetes Steuern ziemlich konstant zu haltende Fahrtwind für Emanationsmessungen besonders günstig; er garantiert, daß beim Horizontalfluge der Mittelwert des RaEm-Gehalts der betreffenden Schicht gemessen werden kann. Sein Staudruck kann dazu dienen, die Luft mit guter Konstanz durch die Apparatur zu treiben.

Beim Geradeausflug in geringen Höhen ließ sich die Eigengeschwindigkeit des Flugzeugs zwischen 25 und 35 m/Sek. regulieren. Für größere Höhen konnte nur mit einem Fahrtwind von 25 m/Sek. entsprechend einem Staudruck von etwa 40 bis 50 kg/m² gerechnet werden.

Da auf große Gipfelhöhe Wert gelegt wurde, so war schädlicher Luftwiderstand zu vermeiden, und die Instrumente mußten tunlichst in der Karosserie untergebracht werden.

Als Maßeinheit für den Gehalt der Luft an RaEm kann man den Gehalt einer Luftmasse oder eines Luftvolumens wählen. Obwohl es bei den großen Druck- und Temperaturdifferenzen innerhalb des Höhenbereichs empfehlenswert schien, die Luftmasse in Übereinstimmung mit den Berechnungen von Heß und Schmidt zugrunde zu legen, so wurde doch die andere Einheit gewält, weil sie in der Literatur üblicher ist, und zwar ein Emanationsgehalt von 1 $\frac{\text{Curie}}{10^{18}\,\text{cm}^3}$. Durch Angabe der Luftdichte läßt sich die Einheit umrechnen.

Bei den zu erwartenden Konzentrationen unter $100\frac{\text{Curie}}{10^{18}\,\text{cm}^3}$ war eine

[1]) V. F. Heß u. W. Schmidt, Phys. ZS., Bd. 19, p. 109 (1918).

Digitized by Google

Anreicherung der Emanation in dem zur Ionisationskammer geführten Luftquantum unbedingt erforderlich, da die Messung des Ionisationsstroms in der Luftprobe mit den zur Verfügung stehenden Mitteln erst von etwa $2000 \frac{\text{Curie}}{10^{18}\ \text{cm}^3}$ mit einiger Genauigkeit möglich gewesen wäre. Eine Anreicherung konnte nur im Flugzeuge selbst geschehen, und zwar mußte sie in der kurzen Zeit von einigen Minuten ausführbar sein. Als Anreicherungsmethode im Flugzeuge schied die Absorption durch organische Flüssigkeiten und die Adsorption durch Kohle als zu wenig wirksam aus, weil eine Messung dann mehrere Stunden gedauert hätte; auch die in den Gasmasken im Kriege verwendete Kohle ist nach einer Untersuchung, die wir zu diesem Zwecke ausgeführt haben, nicht wirksamer als Kokosnußschalenkohle. Hingegen versprach die sogenannte Kondensation der Enanation durch flüssige Luft Erfolg, trotz der für Flugzeugmessungen beträchtlichen Schwierigkeiten.

Außer den Fluganforderungen wurde von der Apparatur verlangt, daß sie möglichst leicht zu transportieren sei, da die Flüge zur Aufnahme der Luftproben in Adlershof-Berlin, die Ionisationsmessungen zur Bestimmung des Emanationsgehalts, die Bodenmessungen und Eichungen dagegen in Halle a. S. ausgeführt werden sollten.

Da die Hantierungen im Flugzeug möglichst zu reduzieren, solche mit flüssiger Luft zu vermeiden waren, so schien es am vorteilhaftesten, denjenigen Teil der Luftstromleitung, in welchem die Anreicherung vor sich gehen sollte, vor dem Aufstieg mit dem Kühlbad von flüssiger Luft zu umgeben und darin bis nach der Landung zu lassen. Dann konnte die flüssige Luft so untergebracht werden, daß sie während des Fluges und bei den Erschütterungen einer normalen Landung nicht ausfließen und die Insassen gefährden konnte. So mußte für jede Messung ein besonderes derartiges Kühlstück vorhanden sein. Es handelte sich nun darum, die Kühlstücke so klein und leicht wie möglich zu halten. Im Gegensatz dazu sollte aber möglichst schnell eine möglichst große Luftmenge durch die Leitung strömen. Und auf keinen Fall durfte der Anreicherungsvorgang unter diesen Forderungen leiden.

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich bei der geringen Konzentration (im Mittel 1—2 Atome im cm^3 Luft) mehrere RaEm-Atome um einen Kondensationskern gruppieren und einen Kristall bilden können, welcher sich durch seine Schwere aus dem Gasgemisch ausscheidet, erscheint sehr gering. So wird wohl eher von einer Art Adsorptionsvorgang an den festen Wänden des Kühlers zu sprechen sein.

Die Frage, unterhalb welcher Temperatur der Sättigungsdampfdruck der Emanation so gering wird, daß Kondensation eintreten kann, kommt

Digitized by Google

bei den erwähnten Konzentrationen ebenfalls nicht in Betracht, da von einem Partialdruck dabei wohl kaum noch gesprochen werden kann. Dennoch mußte die von Rutherford[1]) für den Kondensationspunkt bei sehr kleinen Partialdrucken angegebene Temperatur von —150° C möglichst weit unterschritten werden. Eine untere Grenze für das praktische Arbeiten bildete die Verflüssigungstemperatur des Sauerstoffs von —183° C.

Für unsere Zwecke waren Lamellenkühler älterer Flugmotoren gut brauchbar. Wir verwendeten solche Lamellenstücke (k, Abb. 9) von

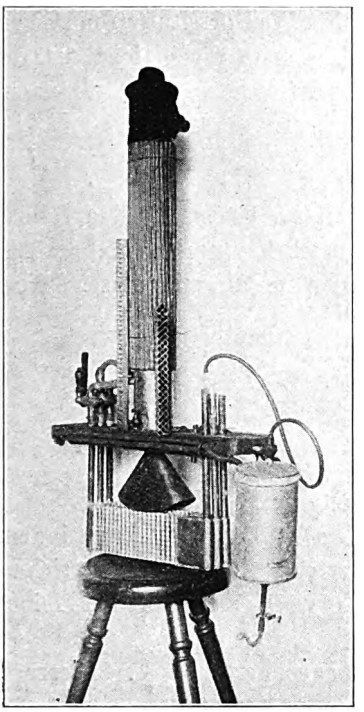


Abb. 9. Flugzeugkondensor für Radium-Emanation, ohne Kühlgefäß

10 cm Höhe, 2 cm Breite und 0,3 mm Wandstärke aus Messingblech. In Abb. 9 ist ein solches Kühlerstück k' zur Ansicht des Längsschnitts auf den Apparat gestellt. Es besteht aus vier geriffelten und geknickten Einzellamellen in Parallelschaltung. Als Strömungslänge des Kühlers wurde (nach einer Überschlagsrechnung mit einer Formel der Kühlertheorie) 25 cm gewählt mit dem Erfolg, daß die Temperatur der ausströmenden Luft, gemessen mit einem Pentanthermometer, bei der verwendeten höchsten

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. (6), Ed. 17, p. 723 (1909).

Digitized by Google

Strömungsgeschwindigkeit von 0,7 Liter/Sek. — 165° C betrug. Es genügte dann eine Versuchsdauer von 3 bis 7 Minuten.

Die zweite für die Berechnung der Kühler und der Durchströmungsgeschwindigkeit wichtige Frage ist die, welcher Bruchteil des Emanationsgehalts bei den relativ hohen Geschwindigkeiten festgehalten wird, vor allem, wie dieser Adsorptionskoeffizient $a = \frac{\text{adsorbierte Em-Menge}}{\text{gesamte Em-Menge}}$ von der Durchströmungsgeschwindigkeit abhängt. Einer quantitativen Überlegung hierüber kann die Annahme zugrunde gelegt werden, daß in dem genügend abgekühlten Teil des Luftstroms jeweils eine Anzahl RaEm-Atome adsorbiert wird, welche proportional ist der im Augenblick noch nicht adsorbierten Emanationsmenge M. Danach würde M im Kühler abnehmen nach der Formel:

$$M = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_0}}.$$

M_0 ist der Anfangsgehalt an RaEm, t_0 eine Konstante.

Die Zeit t ist nun umgekehrt proportional der Durchströmungsgeschwindigkeit v. So findet man für die mitgerissene Menge M:

$$M = M_0 \cdot e^{-\frac{v_0}{v}}$$

und für den Adsorptionskoeffizienten a:

$$a = \frac{M_0 - M =}{M_0} = 1 - e^{-\frac{v_0}{v}}.$$

v_0 ist eine Apparatkonstante.

Zeichnet man den Verlauf der a-v-Kurve, indem man ein gemessenes, zusammengehöriges Wertepaar für a und v (siehe später) zugrunde legt, so zeigt sich, daß die Kurve flach verläuft bei kleinem v für a nahe 1, sowie für großes v.

Bei großem v ist angenähert $a = \frac{v_0'}{v}$. Dieser Kurvenbereich kommt für unsere Messungen in Frage. v_0' ist eine Konstante.

Da es sich bei diesen Überlegungen für die Abhängigkeit des a von v nur um eine Annäherung handelt und auch Änderungen der Strömungsturbulenz, wie sie an einzelnen Kühlerstellen bei Variation von v auftreten, den Adsorptionskoeffizienten a beeinflussen müssen, so erschien es gut, unter allen Umständen die Möglichkeiten zur Adsorption recht groß zu machen. Es wurde deshalb dem 25 cm langen Kühlerstück (k) noch ein 8 cm langes Kästchen aus Messingblech angeschlossen (Abb. 9), das mit Glaswolle gefüllt war. Außer der Adsorptionswirkung war hier eine Möglichkeit zum Abfiltrieren von Emanationsnebel gegeben, falls sich ein solcher direkt oder aus Kohlensäure oder Wasserdampf mit Em-Atomen als Kondensationskernen bilden sollte.

Digitized by Google

Damit die Kühler sich nicht durch Reif- und Schneeansatz von Kohlensäure und Wasser verstopfen sollten, wurde der Luftstrom vorher durch einen Kühlturm (t, Abb. 9 und 10) geleitet. Er hatte dort ein Messingrohr zu umströmen, welches durch die aus dem Kühlbad verdampfte flüssige Luft und eingefüllten Kohlensäureschnee gekühlt wurde. Diese Vorkühlung leistete zwar gute Dienste, befriedigte aber nicht voll; ein langsames Sinken

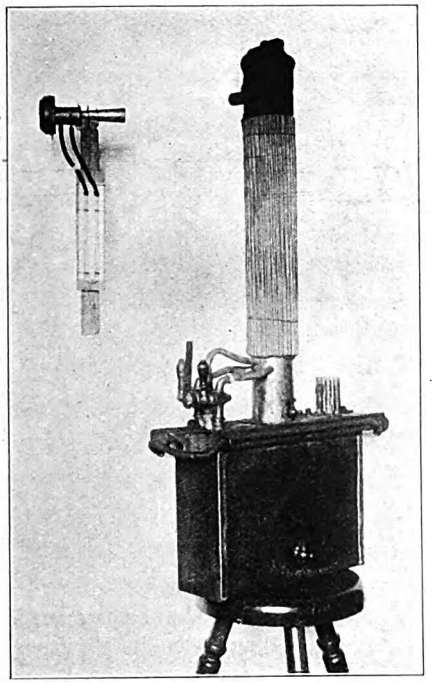


Abb. 10. Flugzeugkondensor für Radium-Emanation, mit Kühlgefäß. Links oben Staudüse mit Manometer

der Durchströmungsgeschwindigkeit infolge Kühlerverstopfung ließ sich bei größerer Luftfeuchtigkeit nicht vermeiden.

Die Luft sollte vom Staudruck des Fahrtwinds durch die Apparatur getrieben werden. Deshalb wurde über dem Oberdeck des Flugzeugs außerhalb des Bereichs von Propellerwind und Auspuff eine Staudüse (d, Abb. 10 und 11) angebracht, welche durch einen Schlauch (s) von 18 mm Weite elastisch mit dem Kühlturm (t) verbunden war. Direkt hinter der Staudüse hatte die Luft ein eingebautes Venturi-Rohr (v) zu passieren, wie es zum

Digitized by Google

Messen der Eigengeschwindigkeit des Flugzeugs dient. Es wurde durch Paraffin derart verengt, daß bei den geplanten Durchströmungsgeschwindigkeiten eine genügende Druckdifferenz gegenüber dem Staudruck auftrat, um durch eine Alkoholsäule genau genug gemessen werden zu können. Der annähernde Staudruck der Durchströmung wurde, um alle Störungen zu vermeiden, im vorderen Teile der Düse abgenommen.

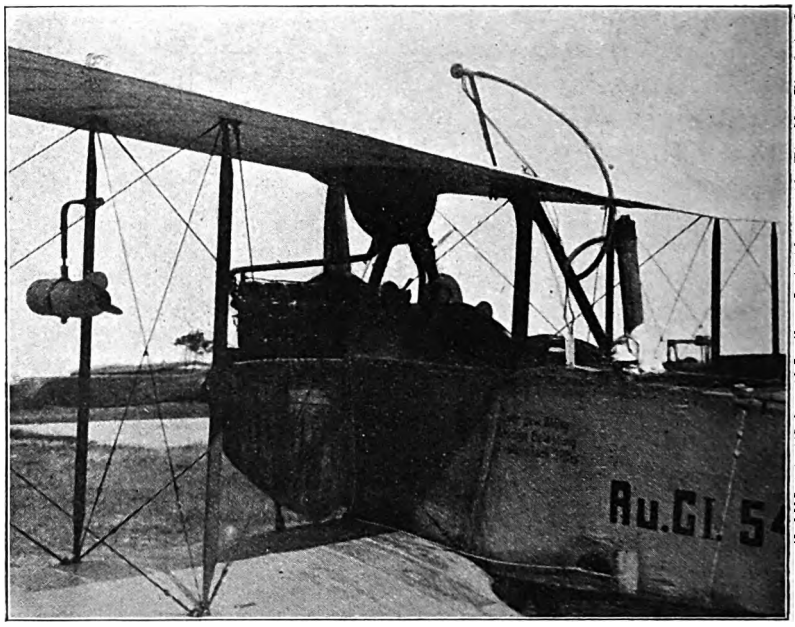


Abb. 11. Anordnung der Apparatur zur Messung der Radium-Emanation im Flugzeuge

Die Eichung dieses Strommessers geschah mit einem Gasometer und gestattete, $^1/_{10}$ Liter/Sek. genau abzulesen. Der Eichung nach folgte die entstehende Druckdifferenz p mit großer Genauigkeit dem Gesetze:

$$v^2 = \frac{p}{\varrho}.$$

Die Luftdichte ϱ, deren Änderungen bei Höhenmessungen beachtet werden mußten, ließ sich dem jeweiligen Meteorogramm entnehmen. Diese Art der Strommessung konnte auch für die Bodenmessungen verwendet werden, wobei die Luft durch die Apparatur gesaugt wurde. Von der Strommeßdüse führten zwei dünne Schlauchleitungen zu einem einfachen Alkoholmanometer (m), das im Flugzeuge vor dem Beobachtersitz angebracht war. Während des Versuchs wurde der Gang des Manometers dauernd durch Ablesungen verfolgt zum Entwurf der Strom-Zeit-Kurve.

Digitized by Google

Zur Aufnahme der flüssigen Luft war ein besonderes Gefäß zu schaffen. Es hatte so viel flüssige Luft aufzunehmen, daß trotz der Verdunstungsverluste während der Versuche und auch im Ruhezustand noch etwa 3 Stunden nach dem Einfüllen genügend flüssige Luft darin war, um die Kühler sicher auch bei kleinen Neigungen völlig zu bedecken. Wärmeleitungsberechnungen ergaben, daß das unter den gegebenen Raum- und Gewichtsverhältnissen nur mit einem doppelwandigen Vakuumgefäß möglich war. Bei diesen Berechnungen leisteten Untersuchungsergebnisse aus dem Physikalischen Institut in Leipzig[1]) wertvolle Dienste. Mit den Gefäßdimensionen stiegen der Bedarf an flüssiger Luft, das Apparatgewicht, statische und sonstige Schwierigkeiten sehr rasch. Es mußte deshalb mit drei Kühlern und infolgedessen mit drei Messungen pro Flug vorlieb genommen werden.

Das Gefäß (g, Abb. 10) bestand aus einer rechtwinkligen inneren Wanne von $37 \cdot 25 \cdot 9$ cm³, die von einer äußeren in 1 cm Wandabstand umgeben war. Die Wände waren aus Eisenblech von nur 1 mm Stärke wegen der Wärmekapazität und des Gewichts. Die Oberflächen des Zwischenraumes wurden mit Silberpapier überzogen. Ein Gerippe aus paraffinierten Holzstäben stützte die Wände gegeneinander ab, wo die großen Seitenflächen den Atmosphärendruck nicht aushielten. Die oberen Ränder der beiden Wannen waren durch Konstantanblech miteinander verbunden, um durch die erforderliche metallische Verbindung nicht allzuviel Wärme übergehen zu lassen. Vor dem Fluge wurde der Zwischenraum frisch evakuiert. Etwas Holzkohle im Zwischenraum sollte bei der Abkühlung mit flüssiger Luft das Vakuum verbessern.

Die durch die Praxis bestätigten Vorberechnungen ergaben einen Bedarf von etwa 8 kg (7 Liter) flüssiger Luft. Davon entfielen nur etwa 0,4 kg auf die Abkühlung der zu prüfenden Luft, 2,5 kg dienten zur Deckung der Verluste beim Eingießen und zur Abkühlung der eingetauchten Metallteile, 3 kg verdampften infolge Wärmeleitung in 3 Stunden, und 2 kg hatten nach 3 Stunden noch die Kühler zu bedecken.

Die Montierung der drei Kühler k und des Vorkühlturms t an einem starken Brett b ist aus den Abb. 9 und 10 ersichtlich. Die Kühler sind mit dem Kühlturm durch Metallröhren von 12 mm Weite verbunden und können durch weite Metallhähne h abgeschlossen werden; sonst sind keine Hähne in der Leitung. An den Enden der Kühler strömt die Luft durch Messingrohre ins Freie; hier konnten Korkstopfen aufgesetzt werden.

Bei den hohen Temperaturunterschieden des Kühlaggregates waren alle Abdichtungen außer der metallischen Lötung unzulänglich. Metallteile, die der freien Luft ausgesetzt waren, erhielten einen Wärmeschutz,

[1]) F. Banneitz, G. Rhein und B. Kurze, Ann. d. Phys., Bd. 61 p. 113 (1920).

Digitized by Google

der in den Abb. 9 und 10 nur am Kühlturm vorhanden ist. Das ganze Kühlaggregat wurde im Flugzeug vor dem Beobachter an starken Gummiseilen aufgehängt, und zwar so, daß eine Neigung um die Querachse des Flugzeugs möglich war, die leicht vom Beobachter reguliert werden konnte, besonders während des meist steilen Gleitfluges. Der obere Rand des Gefäßes mit der flüssigen Luft konnte durch starke Haltekeile so gegen eine Filzlage am Brett b gepreßt werden, daß auch bei den Landungserschütterungen keine flüssige Luft ausfloß. Die Schlauchverbindung mit der Düse hinderte die Neigungsmöglichkeit des Kühlapparates nicht.

Die zu den Versuchen verwendete flüssige Luft mußte einen möglichst hohen Gehalt an Sauerstoff besitzen. Bei Verwendung von flüssiger Luft mit höherem Stickstoffgehalt und entsprechend tieferem Siedepunkt trat (ein Zeichen für die gute Kühlung!) Abscheidung von flüssigem Sauerstoff in den Kühlern während der Durchströmung ein, wodurch die Meßresultate eines Fluges vernichtet wurden.

Sogleich nach der Landung mußte die in den Kühlern gesammelte Emanation in mit Salzwasser gefüllte Blechbüchsen (r) von je 2 Liter Inhalt (Abb. 9) übergeleitet werden. Das geschah, indem das Gefäß mit der flüssigen Luft nach unten abgenommen wurde. Die freihängenden Kühler erwärmten sich dann rasch auf Außentemperatur und die Ausdehnung ihres Luftinhalts ließ je etwa 0,3 Liter der Salzlösung ausfließen. Nun wurden die Hähne geöffnet. Dadurch liefen die restlichen 1,7 Liter Salzlösung aus jeder Blechbüchse vollends aus und spülten mittels Außenluft, deren Emanationsgehalt vernachlässigt werden durfte, die etwa noch im Kühler verbliebenen Reste der Emanations-Anreicherung mit in die Blechbüchsen hinein, was durch die langgestreckte Kühlerform begünstigt wurde. Dann konnten die Blechbüchsen zum Transport metallisch verschlossen werden. Im Innern der Blechbüchsen befanden sich keine RaEm adsorbierenden festen Substanzen. Die Absorption durch die hochkonzentrierte Kochsalzlösung kann nicht in Betracht kommen. Kontrollmessungen hierzu, auch über etwaige Emanationsabsorption durch einen vorübergehend angebrachten Gummiverschluß, ließen keinerlei Verlust erkennen.

Nach 20 bis 30 Stunden konnte der Inhalt der Blechbüchsen im Laboratorium in Halle a. S. zur Ionisationskammer übergeführt werden. Diese faßte 3 Liter. Sie wurde evakuiert und mit einer Blechbüchse verbunden. Dann wurde die Luft in der Blechbüchse dadurch in die Ionisationskammer hinübergedrängt, daß man Salzwasser durch den Unterdruck in der Büchse von unten langsam einströmen ließ. Damit war die vollständige Überführung gewährleistet. Der restliche Inhalt der Ionisationskammer wurde unter Nachspülen der Röhrenverbindung mit Zimmerluft gefüllt, deren relativ hoher Emanationsgehalt bei geeigneten Maßregeln konstant war;

Digitized by Google

der hierdurch bewirkte Anteil am Ionisationsstrom wurde auch bei der Messung des Normalverlustes mitgemessen, fiel also heraus.

Nach der Überführung wurde 3 Stunden bis zur Messung des Ionisationsstromes gewartet, so daß die Frage, ob Zerfallsprodukte der Emanation aus dem Blechgefäß mit in die Ionisationskammer gelangten oder nicht, innerhalb der Fehlergrenzen keine Rolle spielte. Die Ionisationskammer war ein Zylinderkondensator von 11 cm Durchmesser und 30 cm Höhe. Zwar konnte hier die Formel von Duane und Laborde[1]) zur Berechnung der Emanationsmenge aus dem Ionisationsstrom nicht ganz genau gelten; sie mußte aber doch verwendet werden, da eine direkte Eichung den Umständen nach nicht möglich war. Die Kammer konnte auf ein Wulfsches Zweifadenelektrometer aufgesetzt werden. Die Kapazität des Systems betrug 9,85 cm. Sättigungsstrom war durch die Höhe der angelegten Spannung von 440 Volt gewährleistet. Als negativ geladene innere Stabelektrode stand für jede der drei Messungen ein besonderer Messingstab zur Verfügung, damit die bei einer Messung darauf angehäuften Zerfallsprodukte der RaEm nicht die nachfolgende Messung stören konnten. Diese Stäbe waren genau gleich geformt, hatten aber verschiedene Eigenstrahlung, so daß der Normalverlust ohne Emanationsprobe für jeden Stab besonders bestimmt werden mußte.

Die Messung des Normalverlustes geschah in der Weise, daß eine Blechbüchse mit entemanierter Luft gefüllt und der Ionisationsstrom ihres Inhalts genau so gemessen wurde wie bei den eigentlichen Messungen. Die Luft konnte deshalb für entemaniert gelten, weil sie in ganz langsamem Strom einen Kühler mit flüssiger Luft passiert hatte, so langsam, daß der Adsorptionskoeffizient sehr nahe gleich 1 sein mußte.

Der Adsorptionskoeffizient a wurde dadurch bestimmt, daß die drei Kühler hintereinander geschaltet und die Anreicherungen aus dem Emanationsgehalt einer durch das ganze Aggregat gesaugten Luftmenge in den einzelnen Kühlern wie beim eigentlichen Versuch gemessen wurde. Bezeichnet man mit m_1, m_2, m_3 die in den Kühlern 1, 2, 3 gemessenen Mengen RaEm, so gilt für den Adsorptionskoeffizienten die Beziehung:

$$a = 1 - \frac{m_2}{m_1} = 1 - \frac{m_3}{m_2}$$

unter der Voraussetzung, daß a bei allen Kühlern denselben Wert hat. Obgleich die Luft in den zweiten Kühler völlig abgekühlt, also in anderem Zustande als in den ersten Kühler gelangte, war doch die Gleichung erfüllt, wodurch sich die Voraussetzung als berechtigt erwies.

[1]) W. Duane u. A. Laborde, C. R. Bd. 150, p. 1421 (1910); Le Radium, Bd. 7, p. 162 (1910).

Digitized by Google

Für die bei den Versuchen benutzten mittleren Geschwindigkeiten des Durchsaugens von 0,5—0,6 Liter/Sek. wurde a im Mittel zu 0,33 gefunden; die Einzelwerte derartiger Messungen waren 0,35, 0,33, 0,30.

Indem die Spannung an der inneren Elektrode der Ionisationskammer in gleichen Intervallen von 5 oder 10 Minuten (je nach der Schnelligkeit des Abfalls) abgelesen wurde, ließ sich der mittlere Spannungsabfall, unter Voraussetzung von Linearität in einem gewissen Bereich, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnen. Vermindert um den Normalverlust ergab er den gesuchten korrigierten Spannungsabfall.

Die zugehörigen aerologischen Daten zur Beurteilung der Luftschichtung und Bestimmung von Flughöhe und Luftdichte wurden aus den Registrierungen von im Flugzeuge mitgeführten Baro- und Thermographen oder besser eines Flugzeug-Meteorographen[1]) (w, Abb. 11) entnommen. Auch dienten die zeitlich und örtlich benachbarten Lindenberger Fesselaufstiegsergebnisse zum Vergleich und zur Ergänzung.

b) Auswertung.

Ist $\frac{dV}{dt}$ der im Ionisationsraum gemessene, mit dem Normalverlust korrigierte Spannungsabfall in Volt pro Stunde, so ergibt sich der gemessene Ionisationsstrom i bei einer Kapazität von 9,85 cm zu:

$$i = 0{,}91 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{dV}{dt} \text{ [ESE]}.$$

Zur Berechnung des Emanationsgehalts der untersuchten Luft nach der Formel von Duane und Laborde aus dem Ionisationsstrom entspricht in der benutzten Ionisationskammer 1 Curie RaEm einem Ionisationsstrom von $0{,}75 \cdot 6{,}1 \cdot 10^6$ [ESE].

Um den Zerfall der Emanation zwischen dem Zeitpunkt der Entnahme der Luftprobe und dem Zeitpunkt der Emanationsmessung in Rechnung zu stellen, ist i mit dem Zerfallsfaktor $z = e^{\lambda t}$ zu multiplizieren, worin λ die Zerfallskonstante der RaEm und t die zwischen der Durchströmung und der i-Messung verflossene Zeit bedeutet. Die so bestimmte Curie-Anzahl betrug also: $\frac{i \cdot z}{0{,}75 \cdot 6{,}1 \cdot 10^6}$.

Nach dem bei der Emanationsaufnahme gemessenen Geschwindigkeitsverlauf wurde durch graphische Integration das (in m^3 ausgedrückte) untersuchte Luftvolumen $L = \int_0^t v \cdot dt$ bestimmt, wobei t die laufende

[1]) A. Wigand u. H. Koppe, ZS. f. Flugtechn. u. Motorluftsch., Bd. 14, p. 106 (1923).

Digitized by Google

Zeit während der Durchströmung in Sekunden und v die Durchströmungsgeschwindigkeit in m^3/Sek. bedeutet. Da wir den Adsorptionskoeffizienten $a = 0{,}33$ wegen des bei allen Versuchen annähernd gleichen Geschwindigkeitsverlaufs als konstant annehmen können, so ist die vorstehende Curie-Anzahl zu dividieren durch $10^6 \cdot a \cdot L$, damit man dem Volumgehalt E der untersuchten Luft an Emanation im cm^3 bekommt; also:

$$E = \frac{i \cdot z}{0{,}75 \cdot 6{,}1 \cdot 10^6} \cdot \frac{1}{10^6 \cdot 0{,}33 \cdot L} = 6{,}1 \cdot \frac{z}{L} \cdot \frac{dV}{dt} \quad \left[\frac{\text{Curie}}{10^{-8}\ cm^3}\right].$$

c) Meßgenauigkeit.

Die konstanten Faktoren der Kapazität und der Duane-Laborde-Korrektion können nur geringe Fehler hervorbringen, die überdies sämtliche Messungen gleichsinnig und proportional der Emanationsmenge beeinflussen.

Mehr ins Gewicht fallen die Fehler der Faktoren a und L, welche bei jeder Messung anders sein können, während z mit jeder wünschenswerten Genauigkeit bestimmt werden kann. Die Genauigkeit von L ist mitbestimmt durch diejenige der Stromdüseneichung und der Manometerablesung. Die Genauigkeit der graphischen Integration an sich wäre vollkommen genügend, ebenso die Ablesegenauigkeit des Manometers. Jedoch wurde der Entwurf der Zeit-Stromgeschwindigkeits-Kurve dadurch beeinträchtigt, daß durch Vertikal- und Horizontalböen, ungleichmäßigen Gang des Motors und Höhensteuerbewegungen des Flugzeugführers kleine Geschwindigkeitsschwankungen auftraten, welche nicht einzeln abgelesen und noch weniger zeitlich registriert werden konnten. Hier kommt ein Umstand zu statten, welcher aus den Überlegungen über die Beziehung zwischen a und v mit einer hierfür genügenden Sicherheit entnommen werden kann. In dem verwendeten Geschwindigkeitsbereich kann man nämlich a umgekehrt proportional v setzen; dadurch aber wird die Genauigkeit der Mittelwertsbildung in dem Integral $\int_0^t a \cdot v \cdot dt$ in hohem Maße begünstigt. Man kann daher a als Konstante ansehen und den durch a und L entstehenden Gesamtfehler nach den Beobachtungen bei der Eichung auf 10 % schätzen.

Dazu tritt nun ein weiterer Fehler, welcher sich aus der Differenz Meßstrom—Normalverlust ergibt. Dieser Fehler kann aus der Feststellung entnommen werden, daß der Spannungsabfall bei mehreren Messungen mit unveränderter Ionisation und Isolation um $\pm$ 0,15 Volt pro Stunde divergieren kann. Der so für die Differenz bestehende Fehler von $\pm$ 0,3 Volt pro Stunde ist unabhängig von dem zu messenden Emanationsgehalt und fällt daher bei kleinen Mengen verhältnismäßig stark ins Gewicht, so daß

Digitized by Google

unterhalb eines bestimmten Emanationsgehalts von $\frac{6{,}1 \cdot z}{L} \cdot 0{,}3 \ \frac{\text{Curie}}{10^{18}\ \text{cm}^3}$ nicht mehr gemessen werden kann.

d) Ergebnisse.

Sämtliche Flugzeugaufstiege fanden in Adlershof am Südostrande Berlins von der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt aus statt (Seehöhe 35 m). Bei geringen Höhen wurde kaum die engere Umgebung dieses Geländes verlassen; nur in größeren Höhen mögen sich die Flüge 10 bis 15 km vom Flugplatze entfernt haben, was belanglos sein dürfte.

In der Tabelle sind die Ergebnisse der fünf erfolgreichen Flugzeugaufstiege angegeben. Die mit Stern versehene Messung des vierten Aufstiegs konnte wegen Motorenschadens nur mit relativ kleinerer Durchströmungsgeschwindigkeit ausgeführt werden. Da auch hier, mangels einer genauen Bestimmung von a für diesen Fall, $a = 0{,}33$ gesetzt wurde, so ist der Emanationswert sicher zu groß berechnet.

Zur Beurteilung der Meßergebnisse erscheint es von Wert, die Vorgeschichte der Luftmassen, aus denen die Proben stammen, wenigstens für eine so lange Zeitdauer in Erwägung zu ziehen, daß die Radiumemanation während dieser Zeit nicht großenteils zerfallen sein kann.

Für die beiden ersten Flüge sind nahezu dieselben meteorologischen Verhältnisse anzunehmen. Aus der Wetterlage läßt sich schließen, daß die untersten Messungen bereits über einer Aufgleitfläche stattfanden, und daß die betreffenden Luftmassen im Verlauf eines Tages aus Bodennähe etwa im Gebiete der Englischen Inseln herangeführt worden sein können.

Beim dritten Flug lag keinerlei Schichtung vor. Über die Herkunft der Luftmassen gibt die Windrichtung nur ungenügenden Aufschluß. Der unstabile vertikale Aufbau dürfte aber eine gleichmäßige Mischung der Luft begünstigt haben; die Temperaturabnahme mit zunehmender Höhe ging von 0 bis — 26° zwischen dem Boden und der Maximalhöhe. Der antizyklonale Witterungscharakter mag jedoch den Bodeneinfluß vermindert haben.

Ob beim vierten Flug der Fall einer Gleitfläche angenommen werden kann, ist fraglich. Der unsichere, auffallend große Wert der letzten Messung dieses Fluges in der größten Höhe würde sich durch Aufsteigen einer Luftmasse anderer Herkunft an einer Aufgleitfläche erklären lassen; jedenfalls lag eine untere Sperrschichtgrenze in 1,10 km Höhe unter der Höhenstufe dieser Messung.

Beim fünften Flug wurde die unterste Messung unterhalb der Sperrschicht ausgeführt und zeigt einen hohen Emanationswert, wie er auch am Boden häufig gefunden wird.

Digitized by Google

Flug Nr.	Datum	Zeit	Seehöhe m	RaEm-Gehalt Curie / 10^{18}. cm^3	Fehlergrenze ±	Luftdichte kg/m^3	Wind m/Sek.	Wetterlage	Höhe der unteren Sperrschichtgrenze m
I.	30. 10. 23	1.40—45 pm	900	190	36	1,23	WzN 14	Antizyklonal mit Randstörung	850
II.	31. 10. 23	10.48—55 am	1100—1200	228	32	1,09	WzS 9	desgl.	800
		11.10—15 am	2300—2400	0	15	0,97	WzS 12		
III.	8. 2. 24	12.29—34 pm	550—600	168	36	1,21	NNW 11	Antizyklonal	(keine Sperrschicht)
		12.52—57 pm	2200—2400	24	14	1,02	NNW 14		
		1.25—30 pm	3800	0	17	0,87	NNW 18		
IV.	6. 3. 24	11.40—45 am	250—350	42	18	1,26	ENE 10	Antizyklonal	1100
		11.45—48 am	350	24	26	1,25	ENE 10		
		11.55—12.02 pm	1250—1350	< 267*	45	1,14	ENE 7		
V.	20. 8. 24	8.50—54 am	300—400	426	63	1,14	SW 12	Zyklonal	800
		8.59—9.04 am	1400—1500	28	17	1,02	SWzW 9		
		9.13—16 am	2000	0	24	0,98	SWzW 9		

Digitized by Google

Kontrollmessungen, die mit der gleichen Apparatur am Boden ausgeführt wurden, ergaben im Garten des Physikalischen Instituts in Halle a. S. 300—500 $\frac{\text{Curie}}{18^{\,8}\ \text{cm}^3}$ (übereinstimmend mit zahlreichen früheren Bodenmessungen), in zwei Institutszimmern, die durch Radiumarbeiten infiziert waren, 7700 und 13600, auf der Turmplattform 3000 $\frac{\text{Curie}}{10^{18}\ \text{cm}^3}$.

Das Ergebnis der Flugmessungen ist eine schnelle Abnahme des Emanationsgehalts mit zunehmender Höhe in der freien Atmosphäre. Die Abnahme ist noch stärker, als sich nach der Berechnung von Heß und Schmidt bei Annahme der Herkunft der Emanation nur vom Erdboden her ergeben würde, was auf eine geringere Größe des vertikalen Luftaustausches an den Versuchstagen schließen läßt, als bei der Berechnung für mittlere Verhältnisse auf Grund anderer meteorologischer Vorgänge angenommen war; die vorhandenen Sperrschichten wirkten hier bestimmend.

Die Ansicht von Bongards[1]), daß die Radiumemanation in der Atmosphäre von der Sonne stamme, findet in unseren Messungsergebnissen bis 3,8 km Höhe keine Stütze.

Ebensowenig kann die bei größerer Höhe in geschlossenen Gefäßen beobachtete verstärkte Ionisation infolge durchdringender Strahlung (Gockel, Heß, Kolhörster) auf vermehrten Emanationsgehalt der Luft in der Umgebung des Meßgeräts zurückgeführt werden. Denn damit die Zunahme der durchdringenden Strahlung mit der Höhe und ihre große Härte durch die Höhenverteilung der Emanation vorgetäuscht werden könnte, indem der beobachtete Wert der durchdringenden Strahlung ein γ-Strahlenmaß des umgebenden Emanationsgehalts der betreffenden Höhe wäre, müßte dieser Gehalt ganz beträchtlich mit der Höhe zunehmen, was nach unseren, an verschiedenen Tagen ausgeführten Messungen keineswegs der Fall ist, während die Zunahme der durchdringenden Strahlung oberhalb 2 km Höhe stets und ohne Ausnahme gefunden wird.

6. Weitere Aufgaben

Die Aufgaben für die Weiterarbeit mit luftelektrischen Flugzeugaufstiegen betreffen zunächst noch in vieler Hinsicht die Ausbildung geeigneter Meßverfahren, besonders auch zur Registrierung.

Dahin gehört die Methode zur Bestimmung von Momentanwerten des Ionengehalts und der Leitfähigkeit (Abschnitt 3b), sowie

[1]) H. Bongards, l. c. und Phys. ZS., Bd. 24, p. 16 und p. 295 (1923).

Digitized by Google

das Verfahren zur Messung des von der Eigenladung des Flugzeugs unabhängigen luftelektrischen Spannungsgefälles mit zwei Meßkollektoren (Abschnitt 4b), worauf sich dann der für die luftelektrische Theorie wichtige Vertikalverlauf des vertikalen Leitungsstromes in lückenlosem Zusammenhang für alle durchstiegenen Schichten ermitteln lassen wird. Eine Flugzeugmethode zur direkten und ungestörten Bestimmung der freien Raumladung ist dringend erwünscht und nicht schwierig auszubilden. Sehr wertvoll, aber nicht gerade einfach, wird die Verwendung des Flugzeugs zur Untersuchung des Vertikalverlaufs der durchdringenden Höhenstrahlung, ihrer Schwankungen und ihrer Richtung sein. Und auch über die anderen atmosphärischen Ionisatoren, nämlich die radioaktiven Substanzen der Luft, sind weitere Flugzeugmessungen willkommen.

Da das Flugzeug wie kein anderes bemanntes oder unbemanntes Luftfahrzeug zu terminmäßigem Aufstiegsbetrieb geeignet ist, liegt hier eine besonders wichtige Aufgabe vor: in Verbindung mit aerologischen Flügen eine regelmäßige luftelektrische Sondierung der Atmosphäre mit Flugzeugen an bestimmten Terminen und an mehreren Orten, auch mit gewählter Ortsveränderung, durchzuführen. Die luftelektrische Vertikalsynopsis größerer Gebiete wird Neuland der Forschung sein.

Nur das Flugzeug ist in der Lage, sich ohne erhebliche Gefahr dem Gewitter weitgehend zu nähern. Darin liegt die Möglichkeit, diesen gestörten Zustand der Atmosphäre, über den wir luftelektrisch noch zu wenig wissen, in dieser Hinsicht zu studieren.

Ganz allgemein ist aber die Ausdehnung luftelektrischer Flüge auf größere Höhen zu fordern; die untere Grenze der Stratosphäre in 10 bis 11 km Höhe kann im Flugzeuge mit Höhenmotor schon jetzt erreicht werden. Und gerade an dieser wichtigsten Schichtgrenze der Atmosphäre sind besonders interessante Aufschlüsse zu erwarten.

7. Zusammenfassung

a) Die Bedingungen und Vorzüge luftelektrischer Messungen im Flugzeuge werden erörtert.

b) Zur Messung zeitlicher Mittelwerte des Ionengehalts E wird der Ebertsche Ionenzähler den Versuchsbedingungen im Flugzeuge angepaßt und bei zwei Flügen erprobt. Von 3,3—5,2 km Höhe nimmt E mit der Höhe zu, und es ist in 5,2 km Höhe $E_+ > E_-$. Eine Methode zur Bestimmung von Momentanwerten des Ionengehalts und der Leitfähigkeit im Flugzeuge durch Strommessung wird angegeben.

c) Ein brauchbares Verfahren zur Messung elektrischer Spannungen vom Flugzeug und Luftschiff aus wird entwickelt, besonders durch

Digitized by Google

Ausbildung eines, in seiner kräftigen Wirkung vom Flugwind unabhängigen, radioaktiven Kollektors. Die Messungen im fliegenden Flugzeuge ergeben, übereinstimmend mit früheren Laboratoriumsmessungen, eine beträchtliche positive Selbstaufladung des Motors und negative Ladung der Auspuffgase. Die Höhe dieser Ladung des Flugzeuges hängt von der Motorleistung ab. Eine Beseitigung der Flugzeug-Eigenladung durch Ausgleicher ist möglich in einem, für technische Zwecke (Zündungsgefahr von Luftschiffen) genügenden Maße. Zur ungestörten Messung des luftelektrischen Spannungsgefälles jedoch läßt sich das Flugzeug seiner Selbstaufladung wegen vorläufig nicht verwenden, wenn man sich auf die einfache Anordnung mit nur einem Meßkollektor und Ausgleichern beschränkt.

d) Zur absoluten, direkten Messung des Radium-Emanations-Gehalts der Luft im Flugzeuge wird eine Kondensationsmethode mit flüssigem Sauerstoff ausgebildet, die es gestattet, bei einem Flugzeugaufstieg drei Messungen mit je nur 3—7 Minuten Dauer zu machen. Die Messungen bei fünf Flügen bis 3,8 km Höhe ergeben eine schnelle Abnahme des RaEm-Gehalts mit zunehmender Höhe auf sehr kleine Werte, wobei die Luftschichtung von Einfluß ist. Die Herkunft der RaEm in der Atmosphäre von der Erdoberfläche ist damit erwiesen.

e) Für weitere luftelektrische Untersuchungen im Flugzeuge wird ein Arbeitsprogramm aufgestellt.

Die Mittel zur Bestreitung der Kosten dieser Arbeiten wurden von der Aerophysikalischen Stiftung Halle, von der Gesellschaft der Freunde der Universität Halle-Wittenberg und von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gegeben. Aus dem Physikalischen Institut und dem Laboratorium für angewandte Physik der Universität Halle sowie der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt in Berlin-Adlershof wurden Instrumente und andere Einrichtungen benutzt.

Halle a. S., im November 1924.

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie

herausgegeben von **Professor Dr. A. Eucken, Breslau**

Band 18 Heft 6

Serie B

Ionisierungs- und Anregungsspannungen

von

K. T. Compton
Professor der Physik an der Princeton University, Princeton, N. J.

F. L. Mohler
Physiker an dem U.S. Bureau of Standards, Washington, D. C.

Nach der im Bulletin of the National Research Council erschienenen Veröffentlichung übersetzt von

Dr. Rudolf Suhrmann
Privatdozent an der Technischen Hochschule Breslau

Mit zahlreichen Figuren

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1925

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1925, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

Diese Monographie ist die erste einer Reihe von Veröffentlichungen, die nach ihrem Abschluß den Bericht des National Research Council Committee über Ionisierungspotentiale und verwandte Gegenstände bilden sollen. Als Mitarbeiter gehören diesem Ausschuß an: Paul D. Foote, U. S. Bureau of Standards, Chairman; K. T. Compton, Princeton University; Saul Dushmann, General Elektric Company; F. L. Mohler, U. S. Bureau of Standards; H. N. Russell, Princeton University und Mt. Wilson Observatory; S. E. Sheppard Eastman Kodak Company; J. H. Van Vleck, University of Minnesota.

Digitized by Google

Digitized by Google

Erster Teil

Methoden zur Bestimmung kritischer Potentiale

von K. T. Compton

Einleitung

Zahlreiche Experimente haben gezeigt, daß ein Elektron ein Molekül durch Stoß anzuregen oder zu ionisieren vermag, sobald seine kinetische Energie einen gewissen Betrag übersteigt; dabei verstehen wir unter einem angeregten Molekül ein solches, das sich in irgendeinem möglichen Zustand außerhalb des Normalzustandes befindet und deshalb einen abnorm hohen Energieinhalt aufweist. Übergänge zwischen zwei Zuständen, mit den Energieinhalten W_1 und W_2, äußern sich in der Emission oder Absorption von Strahlung der Frequenz $\bar{\nu}$, die durch die Beziehung $W_2 - W_1 = h \cdot \bar{\nu}$ gegeben ist. Wenn ein Übergang vom Energiezustand W_1 in den Zustand W_2 durch einen Elektronenstoß verursacht wird, so gilt $\frac{m}{2} v^2 \geqq W_2 - W_1$. Da die kinetische Energie $\frac{m \cdot v^2}{2}$ des Elektrons gewöhnlich in Werten der Potentialdifferenz V ausgedrückt wird, die ein Elektron durchlaufen muß, um diese Energie zu erlangen, so ist $\frac{m}{2} v^2 = e \cdot V$. Es gilt also

$$e \cdot V_0 = W_2 - W_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

wenn die Mindestenergie, die erforderlich ist, um den Energiezustand eines Moleküls von W_1 auf W_2 zu bringen, gleich $e \cdot V_0$ ist. V_0 ist demnach eine kritische Energie, ausgedrückt in der gleichwertigen Potentialdifferenz, deren Wert für das Molekül charakteristisch ist und gewöhnlich in Volt angegeben wird.

Nach dem gegenwärtigen Stande der Theorie der Spektren entspricht bei einer Substanz jeder Term in der Serienformel einem „Zustande" des Moleküls, dessen Energie gleich ist dem mit h multiplizierten Spektralterm. Offenbar kommt eine Strahlung dadurch zustande, daß durch Elektronenstoß angeregte Moleküle wieder in ihren Normalzustand übergehen; und kritische Potentiale, die einer Anregung entsprechen, werden häufig „Anregungspotentiale" genannt; wir wollen sie durch V_a kennzeichnen.

Digitized by Google

Kritische Potentiale, die der vollständigen Ionisation der Moleküle entsprechen, heißen „Ionisierungspotentiale" und werden mit V_i bezeichnet.

Augenscheinlich ist die direkte Bestimmung der Energien möglicher Zustände von Molekülen von der größten Bedeutung für die Atombau- und Lichtemissionstheorie. Der erste Teil dieses Berichtes behandelt deshalb die verschiedenen experimentellen Methoden, die zur Messung und Deutung kritischer Potentiale und für das Studium des Ionisierungsprozesses erdacht worden sind. Die erhaltenen Ergebnisse[1]) und ihre Auslegung werden im zweiten Teil besprochen.

Allgemeiner Problemüberblick

Typisch für die Bestimmung kritischer Potentiale ist die ursprünglich von Lenard[2]) vorgeschlagene Anordnung. Elektronen, die von irgendeiner Quelle, z. B. einem Glühdraht K (Fig. 1a) oder einer mit ultravio-

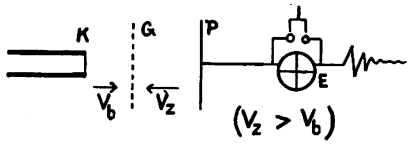


Fig. 1a
Schema der Apparatur und Schaltung, die bei der Lenardschen Methode zur Bestimmung von Ionisierungspotentialen benutzt wird

lettem Lichte bestrahlten Metallplatte stammen, werden durch eine beschleunigende Potentialdifferenz V_b gegen das Gitter G geschleudert, und zwar in einem Gase, dessen Druck so klein ist, daß die mittlere freie Weglänge in die Größenordnung des Elektrodenabstandes fällt. Einige der Elektronen fliegen durch das Gitter hindurch, werden jedoch durch das verzögernde Feld V_z daran verhindert, die Platte P zu erreichen. Einige andere vermögen zwischen G und P Moleküle anzuregen oder zu ionisieren, wenn sie mit genügend großer Energie auftreffen. Findet Ionisation statt, so werden die positiven Ionen auf die Platte P gezogen und verursachen eine positive Aufladung des Elektrometers E. Erfolgt Lichtemission, so werden lichtelektrische Elektronen von P abgelöst, die ebenfalls eine positive Elektrometeraufladung hervorrufen — vorausgesetzt, daß die Wellen-

[1]) Frühere Zusammenfassungen der Methoden und Ergebnisse der kritischen Potentialmessungen sind die folgenden: Hughes, Bull. Nat. Res. Counc., Bd. 2. Nr. 10, April 1921. Foote and Mohler, Origin of Spektra, 60—77, 148—176; Franck, Phys. ZS., 22, 388—391, 409—414, 441—448, 466—471 (1921).

[2]) Lenard, Ann. d. Phys., 8, 149 (1902).

Digitized by Google

länge der abgegebenen Strahlung kürzer ist als die „rote Grenze[1])“ der Metallplatte P; liegt sie jenseits der roten Grenze, so ist sie wirkungslos.

Die übliche experimentelle Arbeitsweise besteht darin, V_b in kleinen Schritten zu vergrößern und dabei die Elektrometeraufladung E bei jedem Werte V_b zu beobachten. Fig. 1b zeigt ein typisches Bild von in Wasserstoff gewonnenen Messungen. Unterhalb von ungefähr 10 Volt beobachtet man keine Elektrometeraufladung. Bei etwa 10 Volt erfolgt der erste Elektrometerausschlag und bei etwa 16 Volt macht sich eine weitere Zunahme der Aufladegeschwindigkeit bemerkbar. Hieraus schließen wir, daß Wasserstoff bei 10 und 16 Volt kritische Potentiale besitzt.

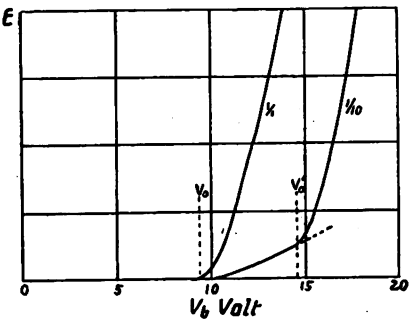


Fig. 1b

Kurven, wie man sie nach der Lenardschen Methode erhält, die typisch die Beziehung zwischen der Elektrometeraufladung E und der beschleunigenden Spannung V_b zeigen. Die „Knicke“ bei V_0 und V_0' kennzeichnen Beginn von Ionisation oder Strahlung mit wachsendem V_b

Bevor wir dieses experimentelle Ergebnis weiter verwerten, müssen wir uns zunächst über folgende Fragen klar werden:

1. Welches ist der genaue Wert der kritischen Potentiale? Hierin ist mit inbegriffen die genaue Kenntnis des Punktes, an dem die Kurve einen „Knick“ erfährt, und, wenn möglich, der Korrektionen, die wegen der Anfangsgeschwindigkeit der von K ausgesandten Elektronen, wegen des Potentialgefälles längs des Drahtes, der Kontaktpotentialdifferenz zwischen K und G, wegen der Maschengröße des Gitters usw. angebracht werden müssen.

2. Ist das kritische Potential ein Ionisierungs- oder Anregungspotential?

[1]) Unter der roten Grenze versteht man die nach dem langwelligen Ende des Spektrums zu gelegene Wellenlänge, die gerade noch lichtelektrische Elektronen auszulösen vermag; ihre Lage ist von der Materialbeschaffenheit des bestrahlten Körpers abhängig. (D. Übers.)

Digitized by Google

3. Welche Ionenart wird im Falle des Ionisierungspotentials erzeugt? Ist das Ion ein geladenes Atom oder Molekül und ist die Ladung einfach oder mehrfach?

4. Welcher der angeregten Zustände des Atoms oder Moleküls wird durch den Zusammenstoß hervorgerufen im Falle des Anregungspotentials?

5. Ist das Ion oder das angeregte System direkt oder durch den Stoß gegen ein schon vorher angeregtes oder ionisiertes Atom oder Molekül erzeugt worden?

6. Ist das ionisierte oder angeregte System unmittelbar durch den Stoß zustande gekommen, oder ist es durch eine Art innerer Energieumlagerung innerhalb des Atoms, die auf die ursprüngliche Stoßerregung erfolgt ist, hervorgerufen worden?

Um diese Fragen zu untersuchen und um die Bedingungen in einzelnen Gasen zu erforschen, wurden folgende experimentelle Methoden ausgebildet.

Experimentelle Methoden für Gase

I. Ursprüngliche Teilstrommethode für unelastische Zusammenstöße

(Franck und Hertz[1])

Anwendungsmöglichkeiten: Bestimmung kritischer Potentiale bei unelastischen Stößen in Gasen, in denen Elektronenstöße bei

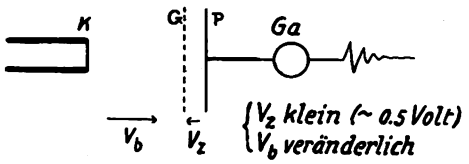


Fig. 2a

Von Franck und Hertz benutzte Anordnung zur Potentialbestimmung unelastischer Zusammenstöße unter Verwendung der Teilstrommethode

Geschwindigkeiten unterhalb der kritischen elastisch sind und deren Moleküle keine besondere Elektronenaffinität aufweisen; folglich anwendbar auf inerte Gase und Metalldämpfe. Bei dieser Methode werden die durch die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen hervorgerufenen Fehler vermieden bzw. ermittelt.

Die von der Glühkathode K (Fig. 2a) oder einer lichtelektrischen Quelle ausgesandten Elektronen werden durch das beschleunigende Feld V_b nach dem Gitter G gezogen bei einem Gasdruck, bei dem die mittlere freie Weglänge[2]) der Elektronen kleiner ist als der Abstand KG. Jen-

[1]) Franck und Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges., **16**, 10 (1914).

[2]) Die „mittlere freie Weglänge" wird künftig mit der Abkürzung m. f. W. bezeichnet. (D. Ü.)

Digitized by Google

seits des Gitters G laufen die Elektronen auf die Platte P zu gegen ein schwaches verzögerndes Feld V_z an. Der Abstand GP ist ungefähr gleich oder kleiner als die m. f. W. der Elektronen, so daß letztere die Platte erreichen und zum Galvanometerstrom beitragen, wenn sie G mit Energien, die größer als V_z sind, durcheilen. Der Galvanometerstrom wird bei jedem Werte von V_b beobachtet, wenn V_b in kleinen Schritten nach und nach geändert wird.

Fig. 2b zeigt die an Quecksilberdampf erhaltenen Resultate. Die Bedeutung der Kurven ist folgende: Auf Grund ihrer Anfangsgeschwindigkeit und anderer als Korrektionen auftretender Faktoren besitzen einige wenige Elektronen genügende Geschwindigkeit, um P sogar ohne die Hilfe des beschleunigenden Feldes V_b zu erreichen. Mit wachsendem Felde vergrößert sich die Geschwindigkeit der Elektronen, die bis zu G gelangen, und der nach P fließende Elektronenstrom wächst stark an. Haben jedoch einige Elektronen die zur Stoßerregung von Atomen nötige Geschwindigkeit erlangt, so treffen sie unelastisch auf und ihre kinetische Energie wird auf die gestoßenen Atome übertragen, infolgedessen sind sie nicht mehr imstande, P zu erreichen, so daß sich der Galvanometerstrom vermindert. Der niedrigste Wert von V_b, bei dem dies eintritt, ist der, welcher die Elektronen die kritische Geschwindigkeit gerade an dem Gitter G erreichen läßt. Sowie V_b vergrößert wird, erlangen immer mehr Elektronen diese Geschwindigkeit in immer weiteren Abständen von G, wodurch die Wahrscheinlichkeit, daß sie auf ein Atom auftreffen, während sie die kritische Geschwindigkeit besitzen, erhöht wird. Der nach P gelangende Elektronenstrom vermindert sich also schnell mit weiterer Zunahme von V_b. Bei einem gewissen Werte von V_b indessen erreichen die Elektronen ihre kritische Geschwindigkeit soweit von G entfernt, daß sie wieder genügend Energie aufnehmen können, um — bevor sie G erreichen — bis zu P zu gelangen. Von nun an vergrößert sich der auf P auftreffende Elektronenstrom wieder und nimmt weiterhin mit wachsendem V_b zu, bis die Elektronen, nachdem sie unelastisch in größerem Abstand von G mit den Atomen zusammengestoßen sind, wieder die kritische Geschwindigkeit erlangen, ein zweites Mal unelastisch zusammenstoßen und deshalb P nicht erreichen, usw. So entsprechen die aufeinanderfolgenden Maxima in der Kurve der folgeweise anwachsenden Zahl von unelastischen Zusammenstößen.

Der Abstand zwischen entsprechenden Stellen der aufeinander folgenden „Buckel" ist ein Maß für das kritische Potential des unelastischen Zusammenstoßes und ist unabhängig von irgendwelchen Korrektionen für die Anfangsgeschwindigkeiten, obwohl augenscheinlich jedem Buckel dieselbe Korrektion zukommt, die jedoch ihre Abstände voneinander

Digitized by Google

nicht beeinflußt. Fig. 2b zeigt unelastische Zusammenstöße bei 4,9 Volt. Vergleichen wir nun dies Ergebnis mit spektroskopischen Daten und mit den Ergebnissen der im folgenden noch zu beschreibenden Experimente, so zeigt sich, daß diese unelastischen Zusammenstöße die normalen 1 S Quecksilberatome in angeregte $2\,p_2$ Atome umwandeln, deren Rückkehr in den Normalzustand von der Emission der kräftigen ultravioletten Linie 2536 Å begleitet ist.

Die Kurve erlaubt auch, die Korrektion für die Anfangsgeschwindigkeiten zu schätzen. Sie mögen bei etwa 0,8 Volt liegen (4,9—4,1). Dies hängt jedoch davon ab, welche Stelle des Buckels gewählt wird. Natürlich sind die Maxima am genauesten bestimmt, wenn sie scharf hervortreten. Mit größerer Genauigkeit kann man die Wendepunkte auf der linken Seite jedes Buckels als diejenigen betrachten, bei denen unelastische Zusammenstöße zuerst stattfinden. Freilich bedürfen auch diese einer Korrektion. Wegen der Schwierigkeit, die in der Bestimmung des Punktes liegt, bei dem die unelastischen Zusammenstöße tatsächlich beginnen,

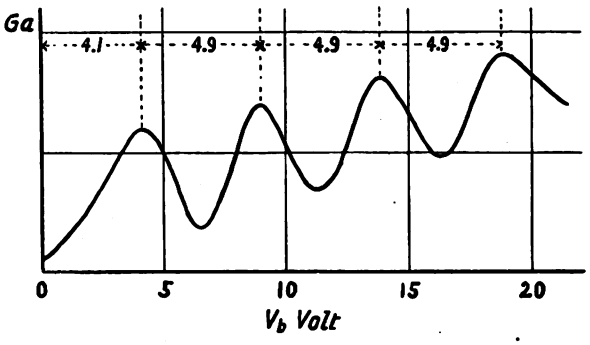


Fig. 2 b
Teilstromkurven für Quecksilberdampf mit unelastischen Zusammenstößen bei 4,9 Volt

ist die Ermittlung der Korrektionen für die Geschwindigkeitsverteilung nach dieser Methode weniger genau als die Bestimmung der kritischen Potentiale.

Die nach der Methode erhaltenen Ergebnisse werden wesentlich durch den Gasdruck beeinflußt. Z. B. wurden die Messungen von Fig. 2b bei relativ hohem Druck — ungefähr 1 mm — erhalten; bei diesem Druck ist die m. f. W. der Elektronen so klein, daß praktisch jedes Elektron, nachdem es die kritische Geschwindigkeit von 4,9 Volt erlangt hat, zusammenstößt, bevor es die höhere kritische Geschwindigkeit von 6,7 Volt erreicht. Bei höheren Drucken werden also die kleinsten kritischen Geschwindigkeiten bevorzugt.

Digitized by Google

Fig. 2c gibt Messungsergebnisse bei niedrigem Gasdruck wieder. Mit wachsendem V_b tritt der bei 6,7 Volt liegende Effekt im Verhältnis zu dem bei 4,5 Volt gelegenen stärker hervor, da mit der größeren elektrischen Feldstärke zugleich die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron wächst, eine hohe Geschwindigkeit zwischen zwei Stößen zu erlangen.

Wir sehen, daß sich die Spannungsunterschiede zwischen den Maxima um die Werte 4,9 und 6,7 Volt gruppieren. Die abweichenden Werte sind 1. der Verlagerung einiger Maxima zuzuschreiben, weil diese auf dem steilen

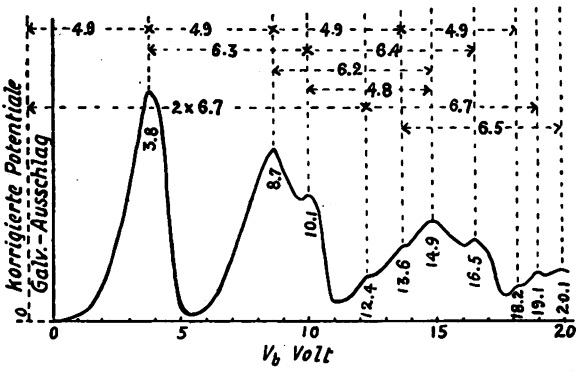


Fig. 2c

Teilstromkurven für Quecksilberdampf bei verminderten Drucken; sie zeigen, daß niedrige Drucke die Beobachtung von schwächer hervortretenden, aber höheren Potentialen begünstigen

Ast eines Nachbarbuckels gelegen sind und 2. der Existenz anderer aber schwächerer kritischer Potentiale, welche diese Methode nicht in genügender Weise zu unterscheiden erlaubt.

II. Abgeänderte Teilstrommethode für unelastische Zusammenstöße (Franck und Hertz[1])

Anwendungsmöglichkeiten: So wie bei I, aber mit größerem Auflösungsvermögen und ebensowohl auf Gase mit Elektronenaffinität als auf einatomige Gase anwendbar. Ein größeres Auflösungsvermögen wird durch Einführung eines Zusatzgitters G_1 (Fig. 3a) herbeigeführt, das so nahe an der Glühkathode K angebracht ist, daß die meisten Elektronen die Geschwindigkeit V_b ohne Zusammenstoß erlangen. Mit dieser Geschwindigkeit treten sie in den weiten Raum zwischen G_1 und G_2 ein, der praktisch feldfrei ist, so daß die Wahrscheinlichkeit eines Zusammen-

[1]) Franck und Hertz, Phys. ZS., 17, 409 (1916) und weitere Arbeiten von Foote und Mohler und anderen.

Digitized by Google

stoßes sehr groß ist, während ihre Geschwindigkeit fast genau V_b entspricht. Der Bruchteil, welcher P erreicht, setzt sich aus den Elektronen zusammen, die nicht unelastisch aufgetroffen sind, oder noch genügende Energie nach einem oder mehreren unelastischen Zusammenstößen besitzen.

Fig. 3b gibt die Resultate dieser Methode ebenfalls in Anwendung auf die Untersuchung von Quecksilberdampf. Wir sehen deutlich unelastische Zusammenstöße bei Spannungen, die sehr nahe den Anregungen $1S - 2p_3$ (4,66 Volt), $1S - 2p_2$ (4,9 Volt), $1S - 2p_1$ (5,43 Volt) und $1S - 2P$ (6,67 Volt) entsprechen. Außerdem sind bei 5,7 Volt unelastische Zusammenstöße zu verzeichnen, die einer Ionisation von Atomen im meta-

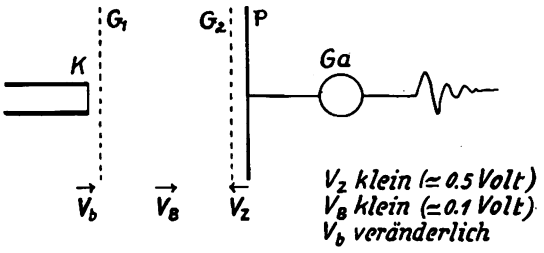


Fig. 3a

Teilstromanordnung mit Einführung eines zweiten Gitters, wodurch größere Empfindlichkeit und besseres Auflösungsvermögen erreicht wird

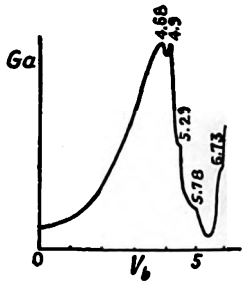


Fig. 3b. Teilstrom-Spannungskurve in Quecksilberdampf, aus welcher das größere Auflösungsvermögen nach Hinzufügung eines zweiten Gitters zu ersehen ist

stabilen Zustande $2p_3$ entsprechen, in dem sie sich infolge eines vorangehenden Stoßes befinden; ebenso entsprechen die Zusammenstöße bei 5,45 Volt einer Ionisation von Atomen im $2p_2$-Zustand; die Bedeutung der Stöße bei 5,3 Volt ist noch unsicher.

Fig. 3b zeigt die Kurve nur bis ungefähr 7 Volt. Die vollständige Kurve erstreckt sich über 10 Volt hinaus und zeigt dieselben Zusatzmaxima wie Fig. 2c.

III. Verbesserte Lenardsche Methode.

Anwendungsmöglichkeiten: Die Methode ermöglicht die genaue Bestimmung kritischer Potentiale und gestattet in den meisten Fällen anzugeben, welche von ihnen Ionisierungspotentiale sind.

Genau wie bei der vorangehenden Methode wird das Auflösungsvermögen und die Empfindlichkeit auch bei kleinen Wirkungen sehr vergrößert durch die Einführung eines Zusatzgitters. Dieses hat den Zweck,

Digitized by Google

die meisten Zusammenstöße bei Geschwindigkeiten eintreten zu lassen, die sehr nahe denen liegen, die durch den Gesamtpotentialabfall bedingt sind. Die so veränderte Methode von Fig. 1a zeigt Fig. 4a. Ihr Auflösungsvermögen geht so weit, daß es sich lohnt, V_b in sehr kleinen Schritten,

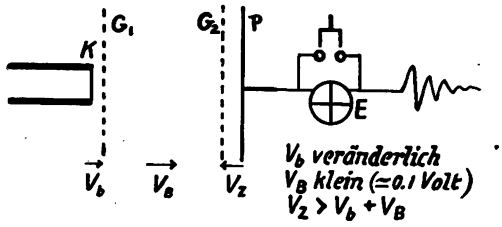


Fig. 4a
Apparatur und Schaltung bei der durch ein zweites Gitter verbesserten Lenardschen Methode

etwa um 0,05 Volt, zu vergrößern, und besondere Sorgfalt auf die Vermeidung von plötzlichen Änderungen des Elektronenstroms der Glühkathode K zu verwenden. Fig. 4b zeigt die von Franck und Einsporn[1]

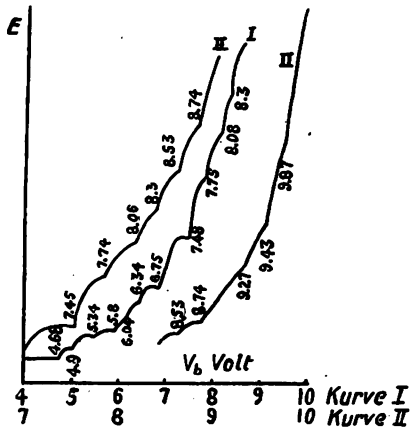


Fig. 4b
Mit dem Elektrometer ermittelte Stromspannungskurven, die in Quecksilberdampf mit der von Franck und Einsporn abgeänderten Lenardschen Methode erhalten wurden

in Quecksilberdampf erhaltenen Messungen. Die kritischen Potentiale sind auf den Kurven angegeben, nachdem die Korrektion für die Geschwindigkeitsverteilung durch Vergleich mit den nach Methode II erhaltenen Ergebnissen festgestellt wurde. Insgesamt wurden achtzehn „Knicke"

[1]) Franck und Einsporn, ZS. f. Physik, 2, p. 18 (1920).

Digitized by Google

unterhalb von 11 Volt erhalten, die achtzehn verschiedenen Arten von kritischen Zusammenstößen entsprechen. Von diesen stimmen vierzehn innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit den Werten überein, die sich aus den zur Anregung von Quecksilberatomen in verschiedenen Zuständen nötigen Energien, entsprechend den Spektraltermen, berechnen lassen. Es ist überraschend, daß das Auflösungsvermögen bei dem Fehlen einer einheitlichen Geschwindigkeit der von der Glühkathode emittierten Elektronen so groß ist.

Bei dieser Methode werden Anregungspotentiale durch eine lichtelektrische Aufladung der Platte P und Ionisierungspotentiale durch einen

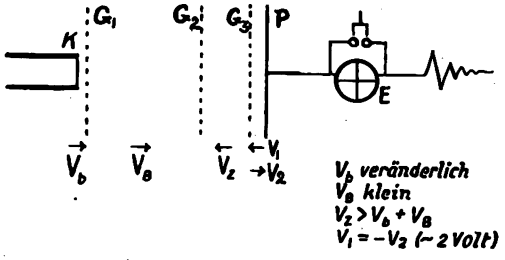


Fig. 5a

Von Davis und Goucher getroffene Anordnung zur Beobachtung und Unterscheidung von Ionisierungs- und Strahlungseffekten. Die kleine zwischen G_3 und P liegende Spannung kann in jeder der angedeuteten Richtungen verwendet werden

auf P zu gerichteten Strom positiver Ionen erkannt, so daß die beiden Potentialarten durch die Richtung des Elektrometerausschlages nicht unterschieden werden können. Im allgemeinen — besonders bei niedrigen Drucken — ist die Wirkung der Ionisierung beträchtlich größer als die der Strahlung, so daß die Größe des Effektes einen Aufschluß über seine Natur gibt.

Franck und Einsporn verwendeten Drucke von 0,01 mm bis 6,0 mm. Ein Druck von 0,05 mm ist besonders gebräuchlich.

IV. Methode von Davis und Goucher[1])

Anwendungsmöglichkeiten: Ermittlung und Unterscheidung von Anregungs- und Ionisierungspotentialen.

Diese Abänderung der Lenardschen Methode erlaubt die der Strahlung zuzuschreibenden Effekte von denen der Ionisation zu unterscheiden. Die Anordnung ähnelt der von Fig. 4a bis auf die Einführung eines weiteren Gitters G_3 mit einem Potential, das gerade imstande ist, von links kommende Elektronen fernzuhalten. Der Abstand zwischen

[1]) Davis und Goucher, Phys. Rev., **10**, 101 (1917).

Digitized by Google

G_3 und P ist kleiner als ihre freie Weglänge, so daß positive Ionen, die zwischen G_1 und G_2 erzeugt werden — durch das starke Feld V_2 beschleunigt — P unabhängig von der Richtung des kleinen Feldes V_1 oder V_2 erreichen. Hat nun das Feld zwischen G_3 und P die Richtung V_2, so werden die meisten lichtelektrischen Elektronen, die an P infolge der im Gase erregten Strahlung ausgelöst wurden, nach P zurückgezogen, während einige an G_3 ausgelöste Photoelektronen ebenfalls nach P gezogen werden. Das Elektrometer wird also infolge von Strahlung negativ, infolge von Ionisation positiv aufgeladen. Kehrt man V_2 um, so daß es die Richtung V_1 erhält, so bewirken sowohl Strahlung als auch Ionisation eine positive Aufladung des Elektrometers.

Die Art der Ergebnisse läßt sich deutlich an Fig. 5b erkennen, die nach der Methode von Davis und Goucher an Quecksilberdampf erhalten wurde. Die beiden Kurven geben die Resultate entsprechend den beiden

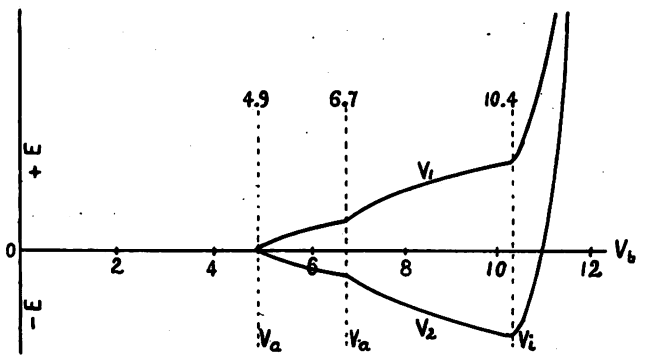


Fig. 5b

Davis' und Gouchers Ergebnisse an Quecksilberdampf; Ionisation bewirkt immer einen aufwärts gerichteten Knick in den Kurven. Strahlung ruft einen aufwärts gerichteten Knick beim Potential V_1 und einen abwärts gerichteten Knick beim Potential V_2 hervor

Richtungen des Hilfsfeldes wieder, mit Anregungspotentialen bei 4,9 und 6,7 Volt und einem Ionisierungspotential bei 10,4 Volt.

In der Arbeit von Davis und Goucher war das Gitter G_2 weggelassen und das stark verzögernde Feld V_2 direkt zwischen G_1 und G_3 angelegt. Wie in den oben beschriebenen Fällen verbessert jedoch das Zusatzgitter die Schärfe des Effektes, da nun die meisten Elektronen mit Geschwindigkeiten auftreffen, die den durch V_b gegebenen naheliegen. Horton und Davies haben versucht, die Genauigkeit der Messung durch eine noch größere Anzahl von Gittern zu verbessern. Recht vorteilhaft ist es, den Abstand zwischen G_2 und G_3 größer als zwischen G_3 und P zu machen, da das stärkere elektrische Feld auf der linken Seite

Digitized by Google

von G_3 an G_3 ausgelöste Photoelektronen nach G_2 zu schleudert, die andernfalls P in dem Felde V_2 erreichen würden. Mit anderen Worten, ein zu geringer Abstand zwischen G_2 und G_3 vermindert den durch die Strahlung hervorgerufenen negativen Elektronenstrom.

Eine nützliche Abänderung dieser Methode haben häufig Foote und Mohler und ebenso Horton und Davies verwandt, um Strahlungs- von Ionisierungseffekten zu unterscheiden. Sie besteht darin, V_z und V_2 so auszugleichen, daß $V_2 > V_z > V_b + V_B$ wird, dadurch können die positiven Ionen P nicht erreichen und die Anordnung ist nur zur Beobachtung von Strahlung geeignet, wenn nicht sekundäre Effekte, wie z. B. das Auftreten von δ-Strahlelektronen, die an G_3 infolge des positiven Ionenbombardements ausgelöst werden, störend einwirken.

Franck[1]) hat auf die Möglichkeit einer Fehlerquelle dieser Methode hingewiesen, die einige von Davies[2]) und Horton mitgeteilte zweifellos unrichtige Werte von kritischen Potentialen zu erklären vermag. Die auf G_3 und P treffende Strahlung löst nämlich Photoelektronen aus, die durch das Feld V_1 in den Raum zwischen G_1 und G_2 gezogen werden und eine Geschwindigkeit größer als V_b besitzen. Sie rufen daher Ionisation bei einer Spannung hervor, die eher von V_1, V_z und ihrer Anfangsgeschwindigkeit als von V_b abhängt. In ähnlicher Weise gelangen im Felde V_2 einige Elektronen von G_3 nach P, während einige andere durch das Feld V_z in den Raum zwischen G_1 und G_2 gezogen werden, wo sie Ionisation hervorzurufen vermögen. So kann es vorkommen, daß durch diese Sekundärelektronen in den V_1- und V_2-Kurven Knicke bei Werten von V_b auftreten, die keine Beziehung zu den wahren kritischen Potentialen haben und mit verändertem V_z variieren. Diese unechten Knicke können entweder den Anregungs- oder Ionisierungsknicken ähnlich sein. Ihre veränderliche Lage längs der V_b-Achse erlaubt, sie als falsch zu erkennen; aber sie können nur schwierig festgestellt werden, wenn mehrere wahre kritische Potentiale dicht dabei liegen.

Die Methode kann bei Gasdrucken zwischen 0,001 und 1 mm angewandt werden, bei höheren Drucken überwiegen die Strahlungseffekte.

V. Comptons Methode[3])

Anwendungsmöglichkeiten: Unterscheidung von Anregungs- und Ionisierungspotentialen und Abschätzung des prozentualen Anteils eines jeden der Effekte, wenn beide zugleich auftreten (Fig. 6a).

---

[1]) Franck, Phys. Zeitschr., **22**, 391 (1921).
[2]) Horton und Davies, Roy. Soc. Proc. A., **98**, 124 (1920).
[3]) Compton, Phil. Mag., **40**, 553 (1920).

Digitized by Google

Diese Methode ist eine Abänderung der Lenardschen Arbeitsweise, bei der die Fläche der Auffangelektrode nach Belieben vergrößert oder verkleinert werden kann. Der Verfasser benutzt als Auffangelektrode einen Kasten, dessen eine Seite durch eine Platte P, und dessen andere Seite durch ein Gitter G verschlossen ist, beide aus demselben Metall. Jede Seite kann wie ein Schirm der Strahlung oder den positiven Ionen, die in der Nähe von G_1 entstehen, entgegengehalten werden, was durch die Ein-

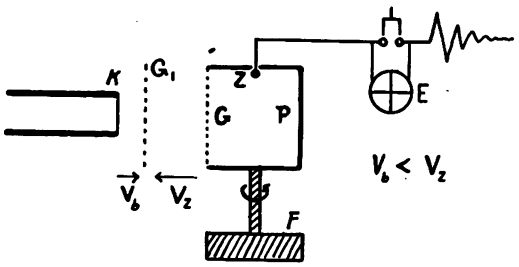


Fig. 6a

Comptons Methode, die zwischen Strahlungs- und Ionisierungseffekten zu unterscheiden gestattet. Die Prüfelektrode kann um einen Zapfen Z gedreht werden, so daß eindringende Ionen oder Strahlen entweder eine feste Platte P oder ein offenes Netz G vorfinden

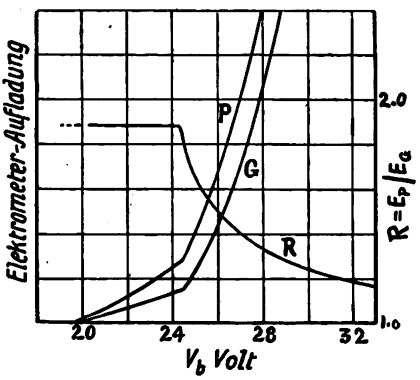


Fig. 6b

Nach Comptons Methode in Helium aufgenommene Kurven. P wurde erhalten, wenn die Platte, und G, wenn das Gitter der Glühkathode gegenüberstand. R ist das Verhältnis der Ströme in den beiden Fällen. Ein hoher Wert von R zeigt an, daß der Effekt in der Hauptsache der Strahlung zuzuschreiben ist. R fällt ab, sobald Ionisation einsetzt

wirkung eines äußeren Magneten auf einen Eisenkern F, der den Kasten um den Zapfen Z dreht, bewirkt wird. Die Ausführung der Messungen ist dieselbe wie bei der Lenardschen Methode.

Fig. 6b zeigt einige in Helium gewonnene Resultate. Die Kurven P und G sind die zu der erwähnten Platte bzw. dem Gitter gehörenden Ströme.

Digitized by Google

Wird der Strom durch positive den Käfig erreichende Ionen hervorgerufen, so ist es gleichgültig, ob G oder P in Fig. 6a ihm entgegengestellt wurde. Kommt er jedoch dadurch zustande, daß Elektronen von dem Käfig infolge auffallender Strahlung emittiert werden, so ist der von G ausgehende Strom kleiner als der von P, weil ein beträchtlicher Teil der Strahlung durch die Gittermaschen hindurchtritt und auf die Innenseite des Kastens fällt, aus dem nur wenige Photoelektronen entweichen können. Bemerkt man also, daß bei einem kritischen Potential das Verhältnis R der an der Platte P und dem Gitter G gemessenen Ströme sich vergrößert, so ist dieses kritische Potential eine Anregungsspannung; vermindert sich das Verhältnis R, so ist es ein Ionisierungspotential. Ist nur Ionisation vorhanden, so sollte das Verhältnis R gleich 1 sein. In dem obigen Beispiel ist das erste kritische Potential bei 20 Volt augenscheinlich eine Anregungsspannung und das zweite bei 25 Volt eine Ionisierungsspannung.

Größere Genauigkeit und Schlüssigkeit als in den vorangehenden Fällen würde man erreichen, wenn man ein Zusatzgitter zwischen G_1 und G einführte. In diesem Falle ist es sicherlich bequemer als sondierende Elektrode veränderlicher Fläche eine ebene Elektrode zu verwenden, die in ihrer eigenen Ebene zu gleiten vermag und deren eine Hälfte durchlöchert ist, so daß entweder der durchlochte oder der undurchlochte Teil die Stellung der sondierenden Elektrode einnehmen kann[1]).

Den der Strahlung zukommenden Teil des Effektes vermag man in folgender Weise zu berechnen. Es seien i und r die Elektrometerströme für die Ionisation bzw. Strahlung und c das Verhältnis der von den Gitterdrähten eingenommenen Fläche zur Gesamtgitterfläche. Dann ist

$$R = \frac{E_p}{E_g} = \frac{i + r}{i + c \cdot r}; \text{ also } \frac{i}{r} = \frac{1 - c \cdot R}{R - 1},$$

c ist eine Apparatenkonstante und R wird aus den Elektrometerausschlägen erhalten. Für reine Strahlungseffekte ist R gleich $\frac{1}{c}$; im Falle ausschließlicher Ionisation dagegen ist R gleich 1. Horton und Davies[2]) haben gezeigt, daß obige Gleichung nicht genau gilt, wenn es sich um Resonanzstrahlung handelt, d. h. wenn die Strahlung so beschaffen ist, daß sie absorbiert und wieder emittiert wird und so von Atom zu Atom gelangt. Ein Teil der Strahlung fällt dann nämlich auf Oberflächen des Käfigs, die nicht in der Richtung des Heizdrahtes liegen. Mit einer dies berücksichtigenden Anordnung kann indessen dieser Fehler sehr klein gemacht werden.

---

[1]) Boucher, Phys. Rev., **19**, 187 (1922).

[2]) Horton und Davies, Phil. Mag., **42**, 46 (1921); **43**, 1020 (1922). Compton, Phil. Mag., **43**, 531 (1922).

Digitized by Google

VI. Gesamtstrommethoden

Anwendungsmöglichkeit: Bestimmung des Mindestionisierungspotentials.

Für diese Methode sind nur zwei Elektroden nötig, zwischen denen die von der einen glüh- oder lichtelektrisch abgegebenen Elektronen in einem beschleunigenden Felde V_b übergehen. Mit wachsendem V_b erreicht der Strom einen Sättigungs- oder Grenzwert und wächst oberhalb einer gewissen Spannung infolge der Überlagerung des Ionenstromes über den ursprünglichen Elektronenstrom dauernd an. Im allgemeinen, und zwar bei hohen Gasdrucken ist diese Spannung nicht das Mindestionisierungspotential, sondern hängt vom Druck, Elektrodenabstand usw. ab. Bei

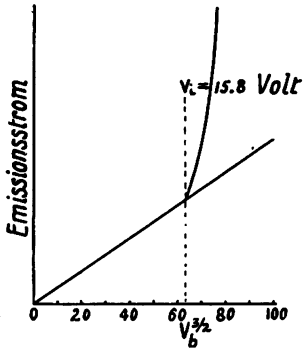


Fig. 7

Gesamtstrom zwischen einer drahtförmigen Glühkathode und einer kalten Anode in Stickstoff. Der Knick in der Kurve wird durch Neutralisation der negativen Raumladung rings um den Draht bei den zur Ionisation des Gases zureichenden Spannungen hervorgerufen

geringeren Gasdrucken indessen (z. B. weniger als 2 mm in zweiatomigen Gasen und 10 mm in einatomigen Gasen bei Elektrodenabständen kleiner als 1 cm) erreicht das Potential, bei dem Ionisation zuerst bemerkt wird, unabhängig vom Gasdruck einen Mindestwert, der charakteristisch für das Gas ist und mit dem Ionisierungspotential — wie andere Methoden es ergeben — übereinstimmt.

Unter besonderen Bedingungen, die später besprochen werden, kann die Ionisation in einatomigen Gasen durch wiederholte Stöße bei dem Mindestpotential auftreten. Solche Häufungserscheinungen können jedoch durch die Verwendung geringer Drucke, etwa 0,01 mm, und kleiner Ströme auf ein Minimum herabgedrückt werden.

Ein großer Nachteil dieser Methode ist ihre geringe Empfindlichkeit, da der schwache Ionisationsstrom beobachtet werden muß, während er

Digitized by Google

dem viel größeren Primärstrom überlagert ist. Langmuir[1]) hat gezeigt, daß ihre Empfindlichkeit indessen wesentlich vergrößert werden kann, wenn man eine Glühelektronenquelle bei so hoher Temperatur verwendet, daß ihr Emissionsstrom durch die Raumladung begrenzt ist und deshalb proportional mit $V_b^{3/2}$ anwächst. Sobald die Ionisation einsetzt, nimmt der Strom ganz plötzlich zu, und zwar weniger wegen des nun außerdem auftretenden Ionenstromes als wegen der Neutralisation der Raumladung durch die positiven Ionen, so daß nun der gesamte Emissionsstrom sich von der

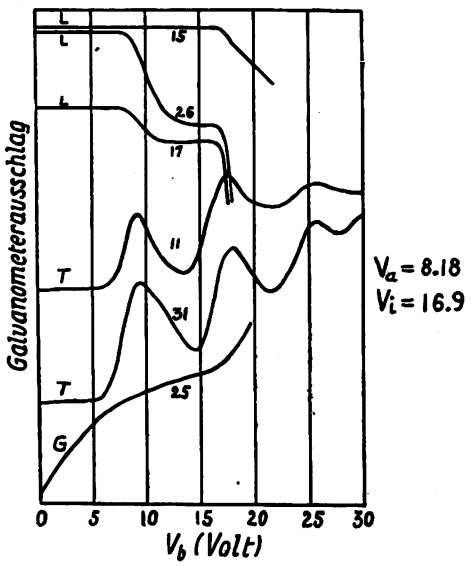


Fig. 8

Stromspannungskurven für Stickstoff, aufgenommen nach der Teilstrommethode, Gesamtstrommethode und Lenards Methode. Aus ihnen kann die Korrektion für die Geschwindigkeitsverteilung entnommen und zwischen Ionisation und Anregung entschieden werden

Glühkathode loszulösen vermag. Diese Steigerung in der Wirkung des Ionenstromes ist letzten Endes durch das Verhältnis $\sqrt{\frac{M}{m}}$, in dem M und m die Massen des Ions und Elektrons bedeuten, bedingt und kann sogar noch größer sein, je nach der Zahl der Zusammenstöße auf dem Wege der positiven Ionen.

Found[2]) hat diese Methode auf mehrere Gase angewendet; die Ergebnisse für Stickstoff zeigt Fig. 7.

---

[1]) Langmuir, Phys. Rev., 2, 457 (1913).

[2]) Found, Phys. Rev., 16, 41 (1920).

Digitized by Google

Das Auflösungsvermögen dieser Methode kann durch Einführung eines Gitters zwischen Anode und Kathode vergrößert werden; dies ist in der folgenden Anwendung der Methode geschehen und hat sich als Mittel zur Unterscheidung zwischen Ionisierungs- und Anregungspotentialen als wertvoll erwiesen.

VII. Vereinigung von Gesamt- und Teilstrommethode und der Lenardschen Methode

Anwendungsmöglichkeiten: Genaue Bestimmung und Unterscheidung zwischen den kritischen Potentialen, die zu Ionisation, Strahlung und unelastischem Stoß führen.

Die Vereinigung der Gesamt- und Teilstrommethode wurde zuerst durch Tate[1]) und Foote benutzt und ist seitdem durch Foote, Mohler, Meggers und ihre Mitarbeiter weiterentwickelt worden. Das Wesentliche der vereinigten Methode besteht darin, die bezüglich der Geschwindigkeitsverteilung korrigierten kritischen Potentiale unelastischer Zusammenstöße mittels der Teilstrommethode festzustellen; außerdem dient die Gesamtstrommethode zur Festlegung der Ionisierungspotentiale und die Lenardsche Methode zur Identifizierung der Anregungs- und Ionisierungspotentiale. Alle Bestimmungen lassen sich mit derselben Anordnung, der von Fig. 3a, durchführen, indem man nur die Schaltung für die verschiedenen Methoden ändert.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode findet sich im „Scientific Paper of the Bureau of Standards" Nr. 400 unter „Ionisation and Resonance Potentials of Some Non-Metallic Elements" von Mohler und Foote. Fig. 8, welche dieser Schrift entnommen ist, veranschaulicht die Ergebnisse der Methode an Messungen in Stickstoff. Die Kurven 11 und 31 zeigen Maxima bei Vielfachen des Mindestpotentials für unelastischen Stoß; die Kurven 15, 26 und 17 zeigen, daß dieses kritische Potential der Strahlung oder Ionisation zugeschrieben werden muß; während seine Abwesenheit in Kurve 25 beweist, daß es eher Anregung als Ionisation hervorruft. Hat man das Anregungspotential genau festgestellt, so ergibt sich der exakte Wert des Ionisierungspotentials durch Hinzufügen der Spannungsdifferenz zwischen den beiden Knicken zu dem genauen Wert für die Spannung des kleinsten von ihnen.

Sehr wahrscheinlich ist das hier festgestellte Anregungspotential der Mittelwert einer großen Anzahl von Anregungspotentialen, die mit der Anregung des Bandenspektrums[2]) verknüpft sind und nicht in dieser Arbeit behandelt werden.

---

[1]) Tate, Phys. Rev., **10**, 81 (1917); Tate und Foote, Phil. Mag., **36**, 64 (1918).

[2]) Brandt, ZS. f. Phys., **8**, 32 (1921).

Digitized by Google

VIII. Hertz[1]) Raumladungsmethode für Ionisierungspotentiale

Die Methode ist eine Verbesserung der Zweielektrodenmethode von Langmuir. Die ionisierenden Elektronen gehen von einem Glühdraht K_1 aus (Fig. 9) und werden durch ein beschleunigendes Feld V_b in einen Käfig B gezogen, wo die Zusammenstöße mit den Gasmolekülen stattfinden. In diesem befindet sich ein zweiter sehr feiner Draht K_2 von so hoher Temperatur, daß der von ihm ausgehende Elektronenstrom unter dem Einfluß des Feldes V_z, das kleiner als das kleinste kritische Potential

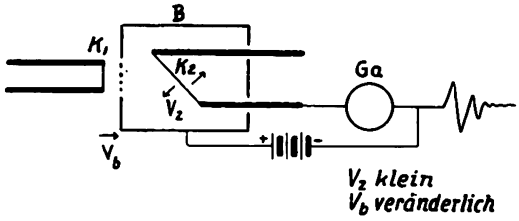


Fig. 9

Die von Hertz benutzte Anordnung zur Beobachtung von Ionisation, die bei der Spannung V_b eintritt und durch das Anwachsen des von K_2 ausgehenden Elektronenstromes beobachtet wird. Die um K_2 vorhandene Raumladung wird durch die durch Stoß gebildeten positiven Ionen beseitigt

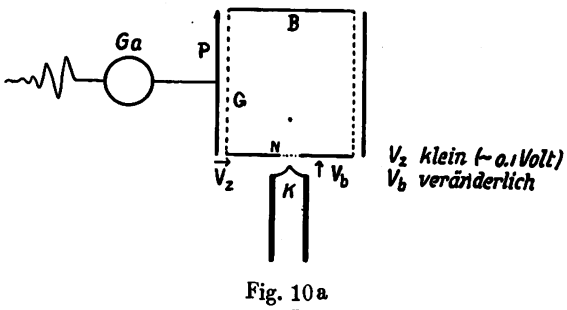


Fig. 10a

Die von Hertz benutzte Anordnung zur Feststellung jeder Art unelastischer Stöße ohne Störung durch unelastische Stöße von anderem Typus

des Gases sein muß, durch Raumladung begrenzt ist. So lange V_b kleiner als das Ionisierungspotential des Gases ist, ist die mittels des Galvanometers Ga gemessene von K_2 ausgehende Emission konstant und unabhängig von V_b. Die durch Elektronenstoß erzeugte Strahlung beeinflußt den Galvanometerstrom nicht, da der Draht K_2 eine zu kleine Oberfläche besitzt, um merklich viel Strahlung aufzufangen, und insbesondere, weil die Emission bereits durch die Raumladung begrenzt ist, und daher eine weitere

[1]) Hertz, ZS. f. Phys., 18, 311 (1923).

Digitized by Google

Vermehrung der an K_2 ausgelösten Elektronen keine Zunahme des tatsächlich gemessenen Emissionsstromes hervorrufen würde. Ist dagegen V_b genügend groß, um Ionisation zu erzeugen, so neutralisieren die nach K_2 hinübergezogenen positiven Ionen dessen Raumladung und lassen somit eine stark vermehrte Elektronenmenge von K_2 aus entweichen.

Fig. 11b zeigt mit dieser Methode an Neon erhaltene Meßergebnisse, aus denen sich eine bei 21 Volt einsetzende Ionisation entnehmen läßt. Eine Korrektion für die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen erübrigt sich von selbst.

IX. Hertz' Methode für kritische Potentiale unelastischer Stöße[1])

Anwendungsmöglichkeiten: Feststellung jeder Art von unelastischen Stößen ohne Störung durch die bei niederen Potentialen auftretenden Erscheinungen.

Ein Mangel der vorangehenden Methoden besteht darin, daß der bei jedem kritischen Potential einsetzende Effekt jedesmal überlagert ist von allen übrigen schon bei niederen Spannungen einsetzenden Erscheinungen. Um diesen Nachteil zu beseitigen, hat Hertz die Teilstrommethode abgeändert und damit die Schlüssigkeit und Genauigkeit der Bestimmungen verbessert.

Die vom Drahte K ausgehenden Glühelektronen (Fig. 10a) werden durch das Feld V_b beschleunigt und gelangen durch ein Netz N in einen feldfreien zylindrischen Käfig B, wo sie mit Gasmolekülen zusammentreffen. Der durch Drahtgaze gebildete Zylindermantel G des Käfigs ist von einem rings geschlossenen Zylinder P umgeben; dieser befindet sich auf einem Potential V_z, das etwas kleiner ist als die an dem Käfig B liegende Spannung. Hierdurch werden nur die Elektronen, deren Geschwindigkeit V_z überschreitet, befähigt, P zu erreichen und zum Galvanometerstrom beizutragen.

Die Messung geht in folgender Weise vor sich. Ein Umschalter gestattet, dem Potential V_z nach Belieben den Wert 0 oder 0,1 Volt zu geben. Bei V_z gleich 0 erreichen alle Elektronen, die das Gitter G passieren, den Zylinder P, während bei $V_z = 0{,}1$ Volt nur die Elektronen, deren Geschwindigkeit 0,1 Volt übersteigt, bis zu P gelangen. Der Galvanometerstrom wird für jedes dieser beiden angelegten Potentiale und für alle Werte V_b gemessen, die sich in kleinen Schritten ändern. Der Unterschied zwischen den beiden zu jedem Werte V_b gehörenden Galvanometerablesungen mißt die Zahl der das Gitter G mit Energien weniger als 0,1 Volt durchfliegenden Elektronen.

Nun sind Elektronen von so geringer Geschwindigkeit nur vorhanden, wenn die Energie V_b der in den Käfig eintretenden Elektronen vermindert

[1]) Hertz, ZS. f. Phys., 18, 307 (1923).

Digitized by Google

um die zu einem unelastischen Stoß verbrauchte V_0 kleiner als 0,1 Volt ist. Deshalb sind die beiden Galvanometerablesungen identisch mit Ausnahme innerhalb eines kleinen Spannungsbereiches, der bei einem Mindestpotential für einen unelastischen Stoß beginnt. (Dies setzt voraus, daß ein unelastisch auftreffendes Elektron, dessen Energie die zur Anregung eines Moleküls nötige überschreitet, diesen Überschuß beibehält — eine Annahme, die durch das Ergebnis dieses und anderer Experimente gerechtfertigt erscheint.)

Fig. 10b zeigt die von Hertz an Neon erhaltenen Meßresultate mit unelastischen Zusammenstößen bei 16,65 und 18,45 Volt. Die Korrektion der Geschwindigkeitsverteilung wurde in diesem Falle durch Mischen von Helium und Neon erleichtert; hierdurch ergaben sich nämlich die kritischen Potentiale für beide Gase, so daß entsprechende Korrektionen

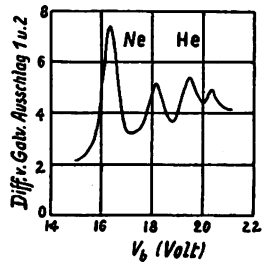


Fig. 10b

Die Maxima dieser Kurven geben die Spannungen an, bei welchen unelastische Zusammenstöße in einer Mischung von Neon und Helium auftreten

mittels der aus spektroskopischen Daten bekannten kritischen Potentiale für Helium angebracht werden konnten.

X. Vereinigung der beiden Hertzschen Methoden

Anwendungsmöglichkeiten: Bestimmung von Ionisierungspotentialen und Potentialen unelastischer Zusammenstöße.

Die beiden vorangehenden Methoden werden in einer einfachen Anordnung, wie Fig. 11a zeigt, vereinigt. Bei der Methode IX wird der Draht K_2 nicht geheizt und ist mit dem Käfig B leitend verbunden. Bei Anwendung der Methode VIII wird der Zylinder P mit dem Käfig kurzgeschlossen.

Fig. 11b veranschaulicht die nach dieser Methode in Neon erhaltenen Resultate. Die Kurve J läßt die nach Methode VIII einsetzende Ionisation erkennen und Kurve A die nach Methode IX gefundenen unelastischen Zusammenstöße. Hat man den korrigierten Wert von V_a durch Vergleich der Lage des Maximums A mit dem bekannten Mindestanregungs-

Digitized by Google

potential von Helium gefunden, so erhält man den korrigierten Wert von V_i, indem man die für V_a erforderliche Korrektion bei dem Werte der Fig. 11b anbringt.

Eine geringe Ungewißheit bezüglich der genauen Werte bleibt allerdings noch zurück. Es fragt sich, welcher Punkt der Kurve A eigentlich dem Schnittpunkt der beiden extrapolierten Kurvenäste von J entspricht. Diese Unsicherheit wird in dem Maße vermindert, wie sich der Bereich

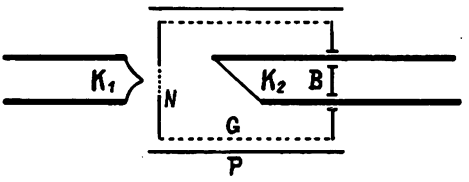


Fig. 11a

Die Hertzsche Anordnung, welche die wesentlichen Merkmale der beiden vorangehenden Methoden vereinigt. Zur Feststellung von Ionisation werden G und P miteinander verbunden, und die von K_2 ausgehenden Ströme gemessen. Zur Feststellung unelastischer Stöße werden K_2 und B verbunden und die nach P fließenden Ströme gemessen

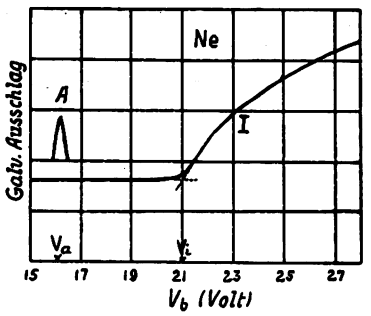


Fig. 11b

Ionisations- und Anregungskurven nach der kombinierten Methode von Hertz

der Anfangsgeschwindigkeiten der von K_1 ausgehenden Elektronen verkleinert und wie sich das verzögernde Feld V_z dem absoluten Betrage nach verringert.

XI. Energieverluste bei Elektronenstößen

(Aakesson, Eldridge[1])

Anwendungsmöglichkeiten: Ermittlung der bei unelastischen Zusammenstößen von Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten auf-

[1]) Aakesson, Lunds Arsskrift, 12, Nr. 11 (1916); Eldridge, Phys. Rev., 20, 456 (1922).

Digitized by Google

tretenden Energieverluste und Feststellung der relativen Wahrscheinlichkeit für die Entstehung verschiedenartiger, angeregter Atome.

Die wesentlichen Merkmale der von Eldridge verwendeten Anordnung zeigt Fig. 12a. Eine Platte mit einer kleinen Öffnung a trennt das Untersuchungsgefäß in zwei Teile M und N. M enthält das Gas oder den Dampf, der untersucht werden soll, und in N wird ein möglichst hohes Vakuum aufrecht erhalten durch Abpumpen oder Kondensation des durch die Öffnung a eintretenden Gases. In M befindet sich eine Elektronen-

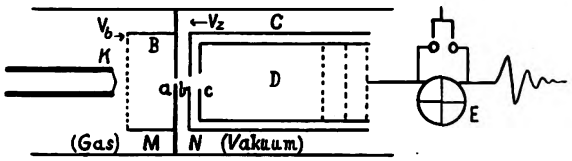


Fig. 12a

Von Eldridge benutzte Anordnung zur Ermittlung der durch Stoß von Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten auftretenden Energieverluste

quelle K, deren Elektronen durch das Feld V_b in einen Käfig B gezogen werden, in dem sie eine größere Anzahl von Zusammenstößen mit Gasmolekülen erleiden. Die durch die Öffnung a entrinnenden Elektronen haben eine für die Elektronen in dem Käfig B typische Geschwindigkeits-

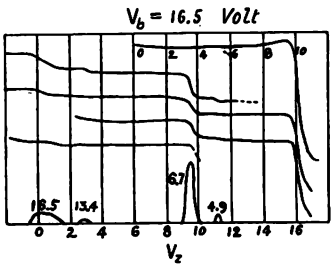


Fig. 12b

Eldridges Messungen von Energieverlusten in Quecksilberdampf. Die Differenz zwischen 16,5 Volt und V_z ergibt die Größe der Energieverluste. Die oberste Kurve zeigt die ursprüngliche Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen

verteilung. Nachdem die Elektronen durch a hindurchgeflogen sind, ist die Wahrscheinlichkeit mit Molekülen zusammenzutreffen nur noch sehr gering. Sie begeben sich daher, ohne ihre Geschwindigkeit zu ändern, in das feldfreie Gebiet zwischen den Käfigen B und C. Einige von ihnen treten durch das Loch b und durch die etwas größere Öffnung c in den Faradayzylinder D ein. Ein verzögerndes Feld V_z zwischen D und C treibt alle Elektronen außer denen, deren Geschwindigkeit V_z überschreitet,

Digitized by Google

zu C zurück. Daher ist die Elektrometeraufladung proportional der Zahl der Elektronen, die aus B mit Geschwindigkeiten $\geqq V_z$ herauskommen. Durch Veränderung von V_z erhält man die Geschwindigkeitsverteilung der aus B austretenden Elektronen und kann auf diese Weise irgendwelche charakteristische Arten von in B erlittenen Geschwindigkeitsverlusten beobachten. Dies wird bei verschiedenen Werten von V_b wiederholt, um festzustellen, wie die Energieverluste von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängen.

Fig. 12b gibt ein Beispiel der von Eldridge an Quecksilberdampf von 60° C und bei $V_b = 16{,}5$ Volt erhaltenen Resultate. Die obere Kurve ist typisch für die Geschwindigkeitsverteilung im Vakuum und zeigt die vorzügliche Gleichförmigkeit der Elektronengeschwindigkeiten bei Abwesenheit von Zusammenstößen. Die unteren Kurven wurden bei Gegenwart von Dampf aufgenommen. Der geringe Abfall in der Gegend von 11 Volt wird durch Elektronen hervorgerufen, die Geschwindigkeitsverluste entsprechend 4,9 Volt erlitten haben und deshalb bis zu D gegen verzögernde Felder in der Größe von $16{,}5 - 4{,}9 = 11{,}6$ Volt — aber nicht höhere — anlaufen können. In gleicher Weise ist der starke Abfall bei ungefähr 9,5 Volt auf Elektronen zurückzuführen, die 6,7 Volt verloren haben; der Abfall bei etwa 3 Volt ist denen mit Geschwindigkeitsverlusten von $2 \times 6{,}7 = 13{,}4$ Volt zuzuschreiben und der bei 0 Volt den Elektronen, die mit der Geschwindigkeit von nahezu 0 Volt aus dem Ionisierungsprozeß hervorgegangen sind. Die unmittelbar über der Abszisse befindlichen Kurven wurden durch graphische Differentiation einer der oberen Kurven erhalten und geben die relative Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Arten von Energieverlusten wieder.

Aus weiteren derartigen Kurvenaufnahmen[1]) erkennt man, daß bei Elektronengeschwindigkeiten bis ungefähr 9 Volt die 4,9 Volt Anregung wahrscheinlicher ist als die bei 6,7 Volt und daß oberhalb von 9 Volt die 6,7 Volt Anregung vorherrscht. Man ersieht auch aus den Kurven, daß bei dem Ionisierungspotential 10,4 Volt keine Diskontinuität vorhanden ist, daß die Elektronen also bei dem Ionisierungsprozeß irgendeinen diesen Wert übersteigenden Energiebetrag einbüßen müssen.

XII. Hughes' Methode zur Bestimmung von Ionisierungspotentialen (Mackay[2])

Anwendungsmöglichkeiten: Ermittlung von Ionisierungspotentialen; mit Erfolg anwendbar auf mehratomige Moleküle. (Fig. 13).

---

[1]) bei variierenden V_b-Werten. (D. Ü.)

[2]) Mackay, Phil. Mag., **46**, 828 (1923).

Digitized by Google

Die von C kommenden Elektronen werden durch ein beschleunigendes Feld V_b in einen langen, zylindrischen Kasten B gezogen, wo sie mit Gasmolekülen zusammenstoßen. Ein sehr dünner Draht D fängt die gebildeten positiven Ionen auf, ohne für den lichtelektrischen Effekt der Strahlung empfindlich zu sein, weil seine kleine Oberfläche eine merkliche Strahlungsmenge nicht aufzufangen vermag.

Die Verwendung der lichtelektrischen Elektronenquelle C hat gegenüber einem Glühdraht den Vorteil, keine Dissoziation hervorzurufen.

Nach dieser Methode erhaltene Kurven, welche die Elektrometeraufladung E als Funktion von B angeben, ähneln denen der Lenardschen Methode — abgesehen davon, daß sie nur Ionisation anzeigen. Die Korrektion für die Anfangsgeschwindigkeiten ist sehr leicht zu finden, indem man das Gas mit einem chemisch inaktiven Gase, dessen Ionisierungspotential bekannt ist, mischt und die beiden in derselben Kurve erhaltenen „Knicke" vergleicht.

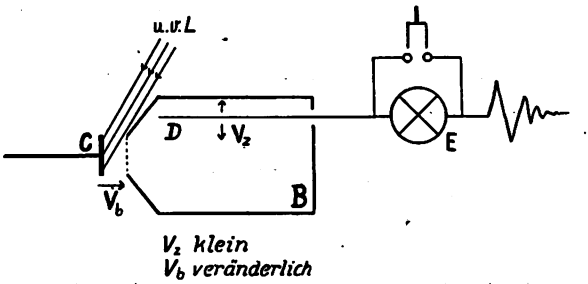


Fig. 13

Die von Hughes verwandte Anordnung zum Messen von Ionisierungspotentialen allein. Positive Ionen werden von dem dünnen Drahte D aufgefangen, während Strahlung keinerlei Wirkung hervorruft

XIII. Experimentelle Methoden zur Unterscheidung zwischen kritischen Potentialen von Atomen und Molekülen

Die einzig sichere Methode zur Unterscheidung zwischen kritischen Potentialen von Atomen und Molekülen bei mehratomigen Gasen besteht darin, unter Bedingungen zu experimentieren, bei denen der Dissoziationsgrad des betreffenden Gases bekannt ist. In diesem Falle sind diejenigen kritischen Potentiale, welche bei Vermehrung des Dissoziationsgrades in den Vordergrund treten, den Atomen zuzuschreiben, während die zurücktretenden den Molekülen zukommen. Leider lassen sich nur wenige Gase einer solchen Untersuchung unterziehen, die übrigen haben entweder eine zu hohe Dissoziationswärme oder sind chemisch zu aktiv, als daß sie nach einer sonst zweckmäßig erscheinenden Methode behandelt werden könnten.

Digitized by Google

Das Auftreten der thermischen Dissoziation ist sorgfältig bei Jod und Wasserstoff untersucht worden. Smyth und Compton[1]) benutzten einen Apparat vom Lenardtyp aus Pyrexglas, der sich in einem elektrischen Ofen befand. Bei 500° C und 0,03 mm Druck waren fast 40% dissoziiert. Höhere Temperaturen wurden nicht angewendet, weil das Glas so stark elektrisch leitend wurde, daß genaue Messungen trotz der angebrachten Schutzringe unmöglich waren. Von zwei zu unterscheidenden „Knicken" in den elektrometrischen Stromspannungskurven wurde der eine bei 8,0 ± 0,5 Volt auf das Zehnfache durch Dissoziation vergrößert, während der andere bei 9,4 ± 0,5 Volt kaum noch zu bemerken war, wenn der Dampf dissoziierte. 8,0 ± 0,5 Volt beträgt also das Ionisierungspotential von atomarem Joddampf und 9,4 ± 0,5 das von molekularem Joddampf.

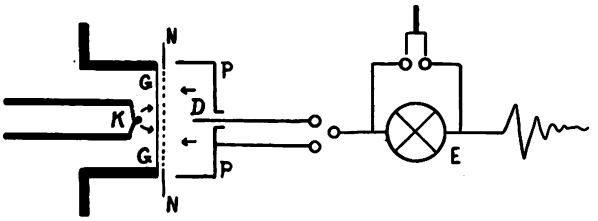


Fig. 14a

Die von Olmstead und Compton benutzte Apparatur, welche zur Erforschung der Natur von in Wasserstoff auftretender Ionisation und Strahlung diente. Der Dissoziationsgrad wird durch Erhitzen eines Gitters GG aus dünnem Wolframdraht geändert. Die Ionisation wird von den Strahlungseffekten durch die nach den Elektroden P und D mit verschieden großer Oberfläche fließenden Ströme unterschieden

Der Unterschied zwischen diesen beiden Werten wurde zu 1,4 ± 0,1 Volt ermittelt. Dieser Wert liegt so nahe bei der Dissoziationswärme von Jod, bei 1,52 Volt, daß sich in diesem Falle die Ionisierungsarbeit des Moleküls sehr wahrscheinlich aus seiner Dissoziationsarbeit plus der Ionisierungsenergie seiner Atome zusammensetzt.

Bei Wasserstoff hat Langmuir[2]) gezeigt, daß dieses Gas in Berührung mit einem sehr heißen Wolframdraht dissoziiert werden kann; dies erinnert an die von Olmstead[3]) angewandte Methode, der eine auf Compton zurückgehende Abänderung der Lenardschen Methode benutzte. Die Anordnung, Fig. 14a, gestattet zwischen atomaren und molekularen Effekten und zwischen Ionisation und Anregung zu unterscheiden.

---

[1]) Phys. Rev., **16**, 501 (1920).
[2]) Langmuir, Ann. Chem. Soc., I, **37**, 417 (1915).
[3]) Olmstead, Phys. Rev., **20**, 613 (1922).

Digitized by Google

Die Messungen werden nach der ursprünglichen Lenardschen Methode durchgeführt. Von dem Glühdraht K kommende Elektronen werden durch ein beschleunigendes Feld V_b nach dem Drahtnetz NN gezogen, jenseits dessen sie in ein verzögerndes Feld gelangen, das sie aufzuhalten vermag.

Die beiden wesentlichen Merkmale des Apparates sind die beiden Auffangelektroden P und D und ein Gitter GG von 20 parallelen Wolframdrähten. PP ist eine Platinplatte und D ein dünner Platindraht, der nur wenig über die Vorderseite der Platte PP hinausragt. Regen die von K kommenden Elektronen die Atome oder Moleküle in der Nähe des Netzes NN

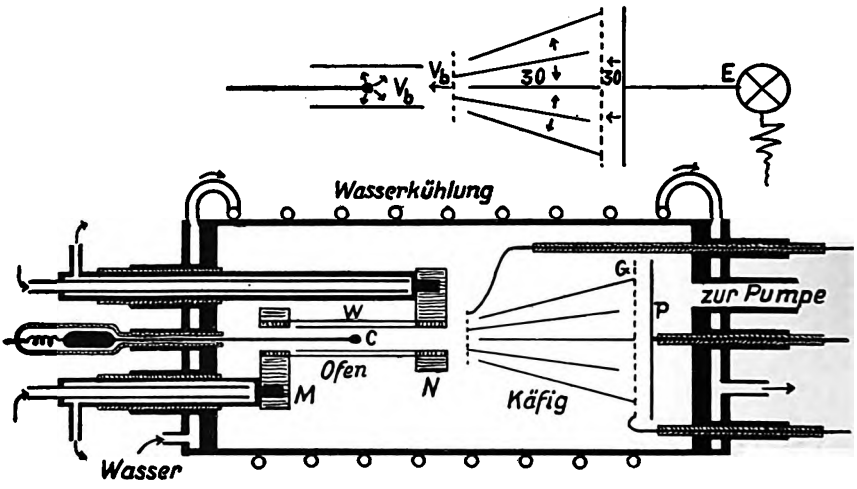


Fig. 14b

Das von Olmstead und Compton mit einem Wolframofen versehene Gefäß zur Untersuchung von Anregungspotentialen in atomarem Wasserstoff. Der in dem Heizrohr W dissoziierte Wasserstoff wird durch die von C kommenden Glühelektronen angeregt und die ausgesandte Strahlung durch ihren lichtelektrischen Effekt an P bemerkt

zur Aussendung von Strahlung an, so fällt ein beträchtlicher Teil hiervon auf die Platte PP, während der Draht D nur einen vernachlässigbaren Strahlungsbetrag empfängt, da er eine sehr kleine Oberfläche besitzt. Das Elektrometer kann entweder mit PP, oder mit D verbunden werden. Die durch Strahlung verursachten Elektrometeraufladungen sind natürlich größer, wenn sie von der Platte PP als wenn sie von dem Drahte D kommen und können so von den durch Ionisation hervorgerufenen Aufladungen unterschieden werden.

Das Gitter GG dient dazu, den Anteil von atomarem Wasserstoff an der Gesamtzusammensetzung des Gases in der Nachbarschaft des

Digitized by Google

Netzes NN zu verändern, indem man es durch einen elektrischen Strom auf hohe Temperatur bringt. Das Verhältnis von atomarem zu molekularem Wasserstoff war bei diesen Versuchen nicht sehr groß, aber doch für diesen Zweck ausreichend. Die kritischen Potentiale, welche verhältnismäßig stärker hervortraten, wenn das Gitter geheizt war, wurden dem atomaren und die übrigen dem molekularen Wasserstoff zugeschrieben.

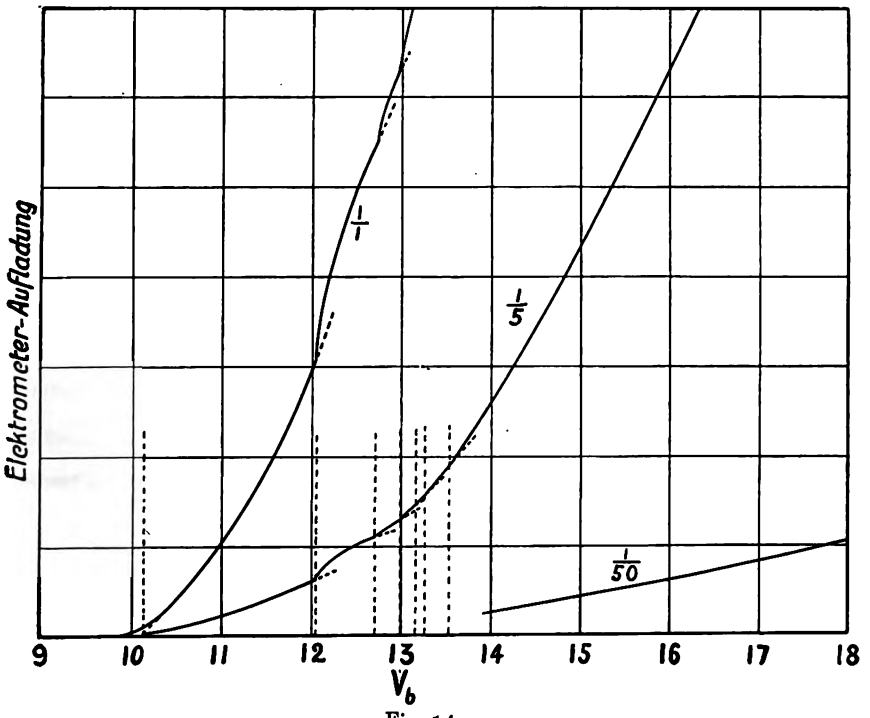


Fig. 14c

Stromspannungskurven, welche die Anregung von atomarem Wasserstoff bei den von der Bohrschen Theorie vorausgesagten Spannungen erkennen lassen

Nach diesen Methoden wurden als kritische Potentiale der Moleküle erkannt $V_i = 11{,}3$ Volt und 16,2 Volt und $V_a = 12{,}8$ Volt; für die kritischen Potentiale der Atome $V_i = 13{,}6$ Volt und $V_a = 10{,}1$ und 12,1 Volt.

Die beste, bisher erdachte Methode zur Untersuchung mehratomiger Gase im dissoziierten Zustande ist die von Olmstead und Compton[1], angegebene Anordnung zur Bestimmung der Anregungspotentiale des atomaren Wasserstoffs (Fig. 14b).

Innerhalb eines wassergekühlten, luftdichten Messinggefäßes ist ein Wolframrohr W zwischen Eisenbacken M und N an wassergekühlten Zu-

[1]) Olmstead und Compton, Phys. Rev., 22, 559 (1923).

Digitized by Google

führungen angebracht. Dieses Rohr kann durch einen Strom von 180 Ampere auf ungefähr 2800° abs. geheizt werden. Ein innerer Wolframzylinder, der nur an einem Ende befestigt ist, dient als Anode von einheitlichem Potential, während ein mit BaO und SrO bestrichener Platinstab in der Mitte des Rohres als elektronenliefernde Glühkathode gleichen Potentials zur Anwendung kam. Bei dieser Temperatur und einigen Hundertsteln Millimeter Druck befindet sich mehr als 99% des Wasserstoffs im atomaren Zustande, so daß Strahlung, die bei genügend beschleunigendem Potentiale V_b in dem Rohre einsetzt, den Atomen allein zugeschrieben werden muß.

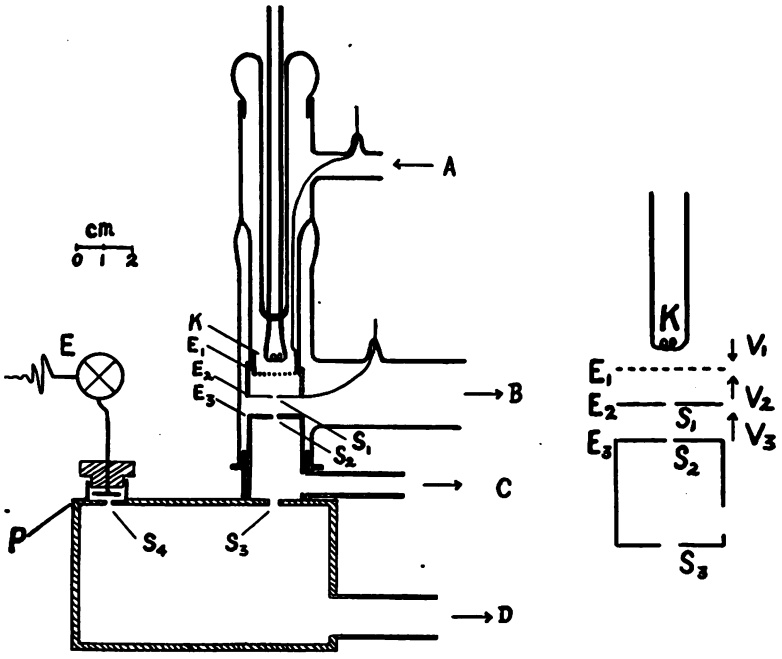


Fig. 15a
Die von Smyth benutzte Anordnung zur Kanalstrahlenanalyse der gebildeten Ionen

Die von den angeregten Atomen ausgesandte Strahlung wird durch ihre an der Platte P hervorgerufene lichtelektrische Wirkung festgestellt. P wird vor Ionen, die in dem heißen Rohr entstehen, durch ein System von Metallscheiben, die wechselweise positiv und negativ aufgeladen sind, geschützt. Die elektrischen Verhältnisse sind aus dem oberen Teil der Fig. 14b ersichtlich.

Die Elektrometeraufladungen wurden bei kleinen Änderungen von V_b gemessen und werden durch die Kurven Fig. 14c wiedergegeben. Die

Digitized by Google

gestrichelten Linien geben die theoretischen Werte der Anregungspotentiale an, die sich aus der Lymanserie mittels der Beziehung $eV = h\bar{\nu}$ berechnen lassen. Man erkennt, daß die ersten fünf Anregungspotentiale experimentell scharf zu beobachten und genau festzulegen sind, und daß nicht die Spur eines weiteren kritischen Potentials, außer dem Ionisierungspotential des Atoms bei 13,54 Volt, vorhanden ist. Letzteres wird für die Beobachtung wahrscheinlich durch die Zunahme der Strahlung, welche die Ionisation begleitet, zugänglich.

XIV. Die von Smyth benutzte Vereinigung der Lenardschen Methode mit der Kanalstrahlenanalyse[1])

Anwendungsmöglichkeiten: Erforschung der Natur der positiven Ionen, die bei einem Ionisierungspotential auftreten, und der relativen Häufigkeit verschiedenartiger Ionisation bei verschiedene Spannungen und Ermittlung der höheren Ionisierungspotentiale, denen eine doppelte oder dreifache Ionisation entspricht.

Dies ist die bei weitem interessanteste und erfolgreichste der in letzter Zeit entwickelten Methoden zur Erforschung der Ionisierungspotentiale. Bei ihr werden die Ionen zunächst, wie bei Lenards Methode, unter bestimmten Bedingungen gebildet und darauf die positiven Ionen in ein Kanalstrahlengefäß gezogen, in dem ihr Wert $\frac{m}{e}$ gemessen wird, aus dem man ihre Beschaffenheit ermittelt. Die wesentlichen experimentellen Schwierigkeiten sind die folgenden: 1. Einerseits die Herstellung eines mäßigen Gasdrucks — etwa einige hundertstel Millimeter — in der Ionisationskammer, um eine genügende Anzahl von positiven Ionen zu erhalten; anderseits die Aufrechterhaltung eines sehr niederen Druckes in dem Kanalstrahlengefäß, in welchem die m. f. W. der Ionen wesentlich größer als der von den Ionen zurückzulegende Weg sein muß. 2. Die zu einer genauen Messung unbedingt nötige Anzahl positiver Ionen zur Verfügung zu haben und trotzdem ein System hinreichend feiner Spalte anzubringen, um die zur exakten Bestimmung der Werte $\frac{m}{e}$ nötige Präzision zu gewährleisten. Zu diesen Schwierigkeiten kommt noch die Beeinflussung der Elektronen in der Nähe des Drahtes durch das magnetische Streufeld und die Notwendigkeit, die positiven Ionen in die Kanalstrahlenkammer zu ziehen, bevor sie Zeit zum Zusammenstoß gehabt haben, wobei ihre Beschaffenheit durch Aufnahme von Elektronen, durch Dissoziation usw. geändert werden könnte. Der in Fig. 15a wiedergegebene Apparat entspricht recht

[1]) Smyth, Roy. Soc. Proc., A. **102**, 283 (1922); **104**, 121 (1923); ebenda im Druck.

Digitized by Google

gut diesen vielseitigen Anforderungen und erlaubt aus den experimentellen Ergebnissen wichtige Schlüsse zu ziehen.

Die von dem Drahte K ausgesandten Elektronen werden durch das Feld V_1 nach dem Gitter E_1 gezogen und gelangen darauf in ein verzögerndes Feld V_2, welches sie verhindert, das Gitter E_2 zu erreichen. Die zwischen E_1 und E_2 erzeugten positiven Ionen werden durch E_2 hindurchgezogen und erlangen durch das Feld V_3 genügende Geschwindigkeit, um in die Kanalstrahlenkammer durch die Spalte S_1, S_2 und S_3 eintreten zu können. Das System dieser drei Schlitze bewirkt, daß die Ionen in Form eines wohldefinierten Strahls in die Kanalstrahlenkammer gelangen. In dieser Kammer befinden sie sich in einem senkrecht gerichteten magnetischen Feld von mehreren tausend Gauß eines starken, außen angebrachten Elektromagneten.

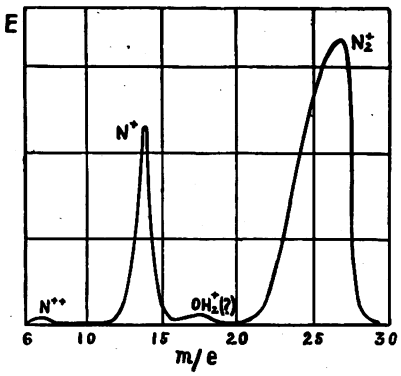


Fig. 15b
Kanalstrahlenanalyse
der durch Stoß von 100 Volt Elektronen in Stickstoff erzeugten Ionen

Haben die durch $V_2 + V_3$ gegebene Geschwindigkeit der Ionen und das magnetische Feld H geeignete Werte im Verhältnis zu dem jeweiligen Betrage $\frac{m}{e}$ der positiven Ionen, so werden diese in der Kanalstrahlenkammer in der Weise abgelenkt, daß sie durch den Spalt S_4 treten und auf eine Elektrode P auftreffen, die mit einem empfindlichen Elektrometer verbunden ist.

Die Spalte und mehrere Pumpen dienen dazu, den erforderlichen Gasdruck aufrecht zu erhalten, denn das Gas strömt bei A in regulierbarer Menge ein, und erzeugt dadurch zwischen dem Drahte und dem Schlitz S_1 den gewünschten Druck. Das durch S_1 hindurch diffundierende Gas wird von einer Kondensationspumpe bei B in der Hauptsache abgepumpt. Das durch den Schlitz S_2 tretende Gas wird vornehmlich durch eine weitere Pumpe bei C abgesaugt, und eine dritte Pumpe evakuiert das Kanalstrahlengefäß bei D.

Digitized by Google

Der Raum zwischen S_2 und S_3 wird durch einen Eisenmantel gebildet, um die positiven Ionen vor dem Magnetfeld zu schützen, bevor sie in die Kanalstrahlenkammer eintreten. Ein weiterer außerhalb des Gefäßes angebrachter Eisenschutz bewahrt die in der Nähe des Drahtes befindlichen Elektronen vor dem Einfluß des Magnetfeldes. Trotz dieses Schutzes wird der Elektronenstrom durch das Magnetfeld verringert und ändert sich ein wenig mit wechselnder Feldstärke. Man führt die Versuche daher am besten in der Weise aus, daß man das Magnetfeld auf einen konstanten Wert bringt und die Ionen der verschiedenen Werte $\frac{m}{e}$ durch Regulierung von V_3 nach dem Spalt S_4 gelangen läßt.

Der Kanalstrahlenapparat kann angenähert, etwa innerhalb 5%, aus der Kenntnis seiner Abmessungen und der angewandten Werte von H und $V_2 + V_3$ geeicht werden. Bedeutet R den Radius des Kreises, welchen die Ionen beschreiben, und dessen Durchmesser durch den Abstand von S_3 und S_4 gegeben ist, so gilt folgende Gleichung:

$$R = \frac{1}{H} \cdot \sqrt{\frac{2m(V_2 + V_3)}{e}}$$

Diese Beziehung ist genügend genau, um die Identifizierung einiger Arten von positiven Ionen zu ermöglichen. Diese können dann zur endgültigen Eichung des Apparates verwendet werden, da $\frac{m}{e}$ umgekehrt proportional mit dem Werte $V_2 + V_3$ variiert, der erforderlich ist, um die Ionen durch den Spalt S_4 treten zu lassen.

Zur Durchführung der Versuche bringt man das beschleunigende Feld V_1 auf einen bestimmten Wert und mißt die Elektrometeraufladung unter Variation des Wertes $V_2 + V_3$. Trägt man die Elektrometeraufladungen als Ordinaten und die Werte $\frac{1}{V_2 + V_3}$ als Abszissen auf, so erhält man eine Kurve, wie sie Fig. 15b für Stickstoff zeigt, in welcher die Abszissen proportional $\frac{m}{e}$ sind, und die Zahlen ganze Vielfache von $\frac{m}{e}$ bedeuten[1]). Man erkennt, daß Ionen von der Beschaffenheit N^{++}, N^+, N^+_2 und außerdem H_2O^+ und OH^+, die von einer Spur Wasserdampf herrühren, vorhanden sind. Die Weite der Maxima hängt von der Spaltbreite ab, und ihre geringe Verschiebung ist darauf zurückzuführen, daß nicht alle Ionen dicht an E_1 erzeugt werden und durch das ganze Feld V_2 fliegen, sondern daß einige jenseits von E_1 entstehen und V_2 nur teilweise durchfallen.

[1]) Wobei $\frac{m}{e}$ für H^+ gleich 1 gesetzt ist. (D. Ü.)

Digitized by Google

Dies beweist, daß in Stickstoff Ionen in den Zuständen N^{++}, N^{+} oder N^{+}_{2} vorhanden sind. Zur Bildung jeder Ionenart ist ein besonderes Mindestionisierungspotential nötig, wie man durch Wiederholung der Messungen bei einer Reihe verschiedener Werte des beschleunigenden Feldes V_1 nachzuweisen vermag. Die relative Häufigkeit der drei Arten von Ionen ändert sich beträchtlich mit dem Werte von V_1, d. h. mit der Geschwindigkeit der ionisierenden Elektronen. Nimmt man an, daß die von den Kurvenbuckeln begrenzten Flächen proportional der Zahl der jeweiligen Ionen sind, so führt eine Meßreihe bei verschiedenen Werten von V_1 zu den Kurven der Fig. 15c.

Wir erkennen, daß das Mindestionisierungspotential zur Bildung von N^{+}_{2} ungefähr 16 Volt beträgt, das zur Bildung von N^{++} ungefähr 24 Volt und das zur Erzeugung von N^{+} ungefähr 27,5 Volt. (Bei diesen

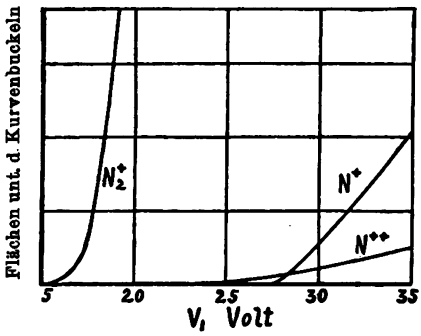


Fig. 15c
Die Kurven zeigen die relative Anzahl der verschiedenen in Stickstoff durch Elektronenstoß erzeugten Ionenarten in Abhängigkeit von der Energie der Stoßelektronen, angegeben in Volt

Werten ist die Korrektion für die Anfangsgeschwindigkeiten der stoßenden Elektronen vernachlässigt, so daß die Absolutwerte ein wenig von den tatsächlichen abweichen mögen, jedoch sind die Unterschiede zwischen ihnen zuverlässig.)

Es möchte noch hervorgehoben werden, daß sich die Werte für atomaren Stickstoff auf die Erzeugung von atomaren Stickstoffionen durch Zusammenstöße von Elektronen mit Stickstoffmolekülen beziehen. Das Ionisierungspotential von Stickstoff, der sich schon im atomaren Zustande befindet, ist hiervon durchaus zu unterscheiden. Dieses wird augenblicklich nach der Methode XIII unter Verwendung des „Dissoziationsofens" untersucht, aber bisher noch ohne Erfolg.

Die relative Häufigkeit der verschiedenen Ionenarten bei variierender Spannung kann auch in der durch Figur 15d verdeutlichten Weise gezeigt werden.

Digitized by Google

Die Deutung derartiger Befunde ist ein interessantes Problem, das jedoch hier nicht besprochen werden kann. Indessen dürfte aus den kurzen Ausführungen deutlich hervorgehen, daß diese Methode den Ionisationsprozeß wesentlich zu beleuchten vermag und die Entdeckung höherer Ionisierungspotentiale gestattet, die in den vorangehenden Methoden mehr oder weniger durch die Wirkung niederer Potentiale verdeckt wurden.

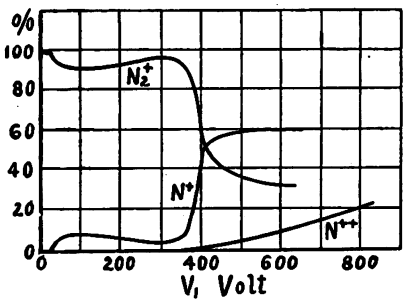


Fig. 15d
Prozentualer Anteil jeder Stickstoffionenart
an der Gesamtionisation in Abhängigkeit von der Elektronenenergie

XV. Lichtbogenmethoden

Anwendungsmöglichkeiten: Angenäherte Bestimmung der Ionisierungspotentiale von Gasen aus der Stromspannungscharakteristik von Lichtbögen, und Ermittlung niederer Potentiale für unelastische Stöße bei einatomigen Gasen (entweder Resonanzpotentiale oder Potentiale metastabiler Zustände).

Diese Methode, die von einer Anzahl Forscher[1]) angewendet worden ist, beruht auf der Fähigkeit positiver Ionen, die rings um einen Glühdraht vorhandene Raumladung zu neutralisieren. Zur Erläuterung kann die Potentialverteilung zwischen einem Glühdraht K und einer Platte P im Abstande d, bei einer Potentialdifferenz V_b herangezogen werden (Fig. 16). Ist keine Raumladung vorhanden, so haben wir die gewöhnliche, elektrostatische Potentialverteilung, wie sie durch Kurve 1 dargestellt wird. Wegen der von dem Drahte emittierten Elektronen ist das Potential an jedem Punkte zwischen den Elektroden etwas vermindert, und der Strom wird zu dem Werte herabgedrückt, welcher den Potentialgradienten an der Oberfläche des Drahtes null werden läßt, wie bei Kurve 2. (Wegen

[1]) Zusammenfassung der Ergebnisse bis 1918 bei Mc Lennan, Proc. Phys. Soc. London, **31**, 1 (1918); Compton, Olmstead und Lilly, Phys. Rev., **16**, 282 (1920); Miß Davies, Proc. Roy. Soc. A., **100**, 599 (1922); Horton und Davies, ebenda **102**, 131 (1922); Duffendack, Phys. Rev., **20**, 665 (1922).

Digitized by Google

der Anfangsgeschwindigkeit der emittierten Elektronen ist der Potentialgradient in der Nähe des Drahtes offenbar ein wenig negativ[1]).)

Ist V_b genügend groß, um Ionisation hervorzurufen, so neutralisieren die positiven Ionen die von vielen Elektronen gebildete Raumladung wegen ihrer relativ geringen Beweglichkeit und der Strom nimmt infolgedessen mit zunehmender Ionisation stark zu. Wenn der Sättigungselektronenstrom erreicht ist, so bilden die positiven Ionen eine Raumladung, die nicht vollständig neutralisiert werden kann, so daß die vorhandene Raumladung ihr Vorzeichen wechselt und die Potentialverteilung die durch Kurve 3 wiedergegebene Form annimmt. Diese ist für den Lichtbogen charakteristisch. Der größte Teil des Potentialabfalles liegt dicht am Glühdraht, er muß genügend groß sein, um Ionisation erzeugen zu können. Das übrige Potentialgefälle dient dazu, den Ohmschen Widerstand des Gases zu überwinden und kann dadurch sehr klein gemacht

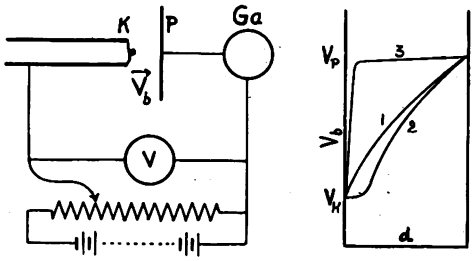


Fig. 16

Schaltungsskizze zu Versuchen mit Lichtbögen niederer Spannung, und Kurven, welche die Potentialverteilung zwischen den Elektroden angeben: 1. wenn kein Strom fließt; 2. wenn der Strom durch negative Raumladung begrenzt ist; 3. wenn ein Lichtbogen übergeht, in dem die positiven Ionen eine Zusammendrängung des Potentialgefälles bis dicht an die Kathode hervorrufen

werden, daß man den Abstand D auf weniger als 0,5 cm verringert und den Gasdruck zwischen 1 und 5 mm hält. Unter diesen Bedingungen ist deshalb die niedrigste, noch aufrecht zu erhaltende Spannung dem Ionisierungspotential des Gases gleichwertig. Diese Überlegung hat sich für mehratomige Gase[2]) und unter gewissen Bedingungen auch für einatomige Gase als richtig erwiesen.

In einatomigen Gasen kann ein Lichtbogen unter Verwendung sehr heißer Glühkathoden bei so niedrigen Spannungen aufrechterhalten werden, wie das Mindestanregungspotential beträgt oder, wenn dieses kleiner ist als die Hälfte des Ionisierungspotentials, bei so niederen Spannungen

[1]) Langmuir, Phys. Rev., 21, 419 (1923).
[2]) Duffendack, l. c.

Digitized by Google

als die Differenz zwischen beiden ausmacht. Dies ist in der Weise zu erklären, daß die Ionisation der Atome in zwei Stufen vor sich geht, wie in Teil II dieses Berichtes ausführlich besprochen wird. Da zur Erzeugung von Lichtbögen, welche bei sehr niederer Spannung brennen, eine hohe Glühkathodentemperatur notwendig ist, nimmt die Geschwindigkeitsverteilung einen sehr weiten Spielraum ein, infolgedessen können die kritischen Potentiale nach dieser Methode nicht sehr genau ermittelt werden; z. B. nicht genügend genau, um angeben zu können, ob die gefundene kritische Spannung wirklich das Mindestanregungspotential bedeutet oder ob sie das zur Erzeugung von metastabilen Atomen nötige Potential ist. Augenscheinlich hängt die Eignung einatomiger Gase zur Ionisierung in zwei Stufen von einer oder auch von zwei Eigentümlichkeiten ab, die sie mehratomigen Gasen gegenüber besitzen: 1. ihre Fähigkeit, die Strahlung als Resonanzstrahlung zu absorbieren und zu remittieren und 2. ihr Vermögen in metastabilen, angeregten Zuständen existieren zu können, aus denen sie nicht ohne weiteres in den Normalzustand zurückkehren.

Eine weitere Erschwerung der Anwendungsfähigkeit dieser Methode bei einatomigen Gasen ist das unter gewissen Verhältnissen gelegentliche Einsetzen von Schwingungen in der Nähe der Bogenspannung. Dies trifft unter zwei verschiedenen Bedingungen ein, die beide vom Wechsel der Raumladung vom negativen zum positiven Vorzeichen, je nachdem wie der Bogen ansetzt, abhängen. Die eine Bedingung ist bei Gasdrucken von einigen hundertstel Millimeter vorhanden, bei denen die Bogenspannung höher als die kritische Spannung ist, wenn eine Kapazität dem Bogen parallel liegt. Unter Bedingungen, wie sie beim Aufsuchen der Mindestbogenspannung vorhanden sind, tritt dieser Fall nicht ohne weiteres auf. Die andere Bedingung trifft zu, wenn zufällig der vergrößerte Strom mit dem Ansetzen des Bogens den Spannungsabfall längs des Regulierwiderstandes so vergrößert, daß er die Klemmenspannung des Bogens auf einen Wert herabdrückt, der unterhalb der Zündspannung liegt. Der Bogen erlischt also, wodurch die Spannung wieder auf den zur Zündung nötigen Wert anwächst, worauf der Vorgang sich wiederholt. Ein gewöhnliches Voltmeter, das dem Bogen parallel geschaltet ist, mißt die mittlere Spannung. Ein Voltmeter, dem eine Glühelektronenventilröhre vorgeschaltet ist, und das die Höchst- oder Mindestspannung anzeigt, läßt jedoch erkennen, daß die Maximalspannung stets das kleinste, kritische Potential des Gases überschreitet, obwohl ein direkt anzeigendes Voltmeter eine viel niedrigere Spannung angibt[1]). Solche Schwingungen sind bei

[1]) Bär, von Laue und Meyer, ZS. f. Phys., **20**, 83 (1923); Eckart und Compton, Science, **59**, 166 (1924); Phys. Rev. im Druck.

Digitized by Google

den in mehratomigen Gasen brennenden Bögen noch nie beobachtet worden. Sie können in einatomigen Gasen dadurch vermieden werden, daß man die Spannung direkt Akkumulatorenbatterien mit kleinem inneren Widerstande entnimmt oder niedrige Regulierwiderstände verwendet und Selbstinduktionen im Lichtbogenstromkreis vermeidet[1]).

XVI. Spektroskopische Methoden

Anwendungsmöglichkeiten: Ermittlung der Mindestspannungen, bei denen verschiedene Linien im Spektrum erscheinen, woraus sich die Energien der entsprechenden angeregten Zustände ergeben[2]).

Diese Methode hat sich als außerordentlich fruchtbar bei der Untersuchung von Spektralbeziehungen und Anregungsenergien erwiesen; ihre Theorie ist sehr einfach. Man beobachtet das Spektrum eines Gases, das bei verschiedenen Spannungen mit Hilfe von Glühelektronen erregt wird; wobei hauptsächlich folgende Schwierigkeiten auftreten: Erstens muß die Anregung genügend intensiv sein, um ein Spektrum hervorzurufen, das gut und deutlich bis zum kritischen Mindestpotential beobachtet werden kann und nicht einfach nach und nach erlischt, wenn die Spannung erniedrigt wird; und zweitens muß man zwischen primären, von einzelnen Elektronenstößen hervorgerufenen Effekten und Häufungseffekten unterscheiden.

Vier Methoden sind angewendet worden, um genügende Intensität zu sichern. Foote und seine Mitarbeiter haben den Glühdraht mit einem eng umschließenden Gitter umgeben, so daß das beschleunigende Potential, obgleich es nur schwach ist, doch eine beträchtliche elektrische Feldstärke ergibt, welche den maximalen Raumladungsstrom heraufsetzt. Jenseits dieses Gitters stoßen die Elektronen in einem feldfreien Raume mit Molekülen zusammen und erregen sie. Arbeitet man bei ziemlich niedrigen Gasdrucken, so sind Häufungseffekte auf ein Mindestmaß zurückgeführt. Diese Methode eignet sich recht gut zur Prüfung der Anregungsbedingungen des Funkenspektrums und mithin zur Bestim-

[1]) Spätere Experimente haben erwiesen, daß der Lichtbogen bei abnorm niederen Spannungen ohne Schwingungen aufrechterhalten werden kann, wenn die Ionisation sehr beträchtlich ist. In solchen Fällen wurde durch Anwendung einer Sonde gezeigt, daß der Kathodenfall so groß wie das kritische Potential des Gases ist und daß der Spannungsabfall im übrigen Teil des Bogens negativ sein kann (Compton und Eckart, Nature und Phys. Rev. im Druck).

[2]) Franck und Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges., **16**, 512 (1914); Mc Lennan, Proc. Phys. Soc. of London, **31**, 1 (1918); Hebb und Millikan, Phys. Rev., **9**, 371 (1917); Compton und Lilly, Astrophys. Journ., **52**, 1 (1920); Foote, Meggers und Mohler, Phil. Mag., **42**, 1002 (1921); Horton und Davies, Roy. Soc. Proc. A., **102**, 131 (1922); Duffendack und Duncan, im Druck usw.

Digitized by Google

mung kritischer Potentiale bei doppelter Ionisierung oder bei Ionisierung und Anregung.

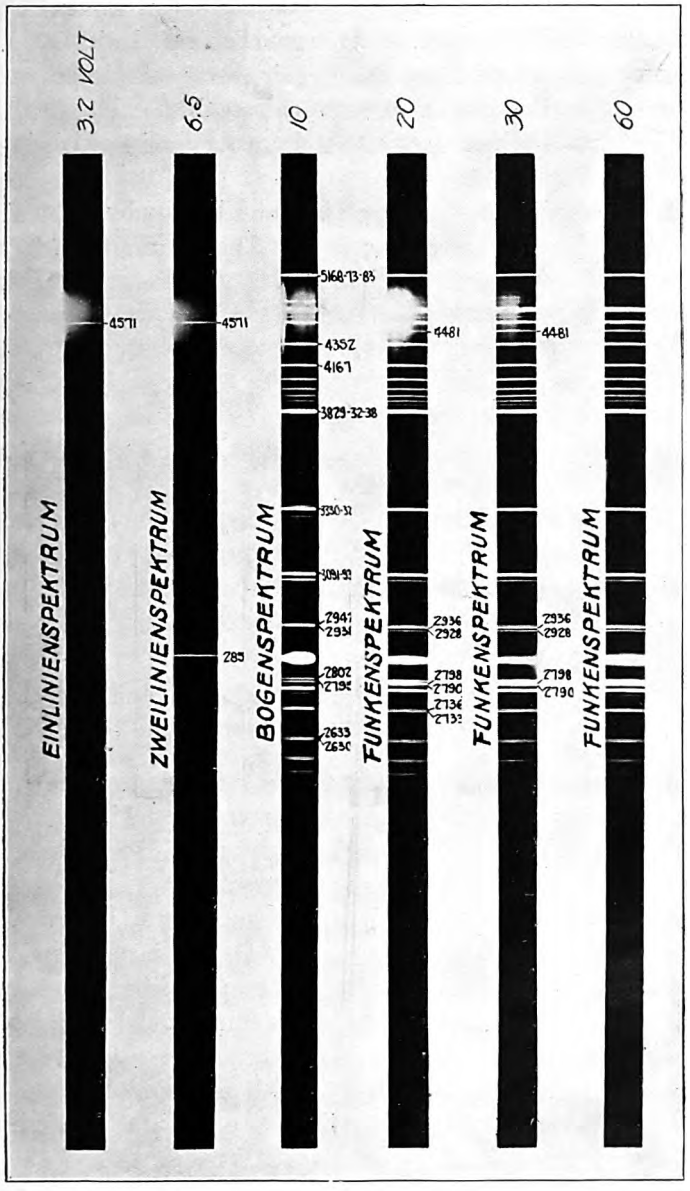


Fig. 17a
Anregungsstufen im Spektrum von Magnesiumdampf bei zunehmender Energie der stoßenden Elektronen (Foote und Mohler). Aus Foote, Meggers und Mohler, Phyl. Mag., 42, 1002 (1921).

Fig. 17a zeigt einige auf diese Weise bei verschiedenen Anregungsspannungen erhaltene Spektralaufnahmen im Magnesiumdampf.

Digitized by Google

Hertz[1]) ist es kürzlich gelungen, nach dieser Methode außerordentlich genaue Bestimmungen von Anregungspotentialen auszuführen, indem er sehr kleine anregende Ströme anwandte und entsprechend lange belichtete. Er konnte auf diese Weise noch Anregungspotentiale von Linien unterscheiden, die nur um einige hundertstel Volt voneinander abwichen. Dies legt den Gedanken nahe, daß bei Häufungserscheinungen der schwachen Anregung eine bedeutendere Rolle zukommt, als man bisher annahm und zeigt deutlich, daß nach dieser Methode weitere erfolgreiche Arbeit geleistet werden kann.

Eine zweite Methode ist die von Compton und Lilly und von Duffendack angewandte Lichtbogenmethode. Die Zusammendrängung des Potentialgefälles rund um den Draht infolge der positiven Raumladung

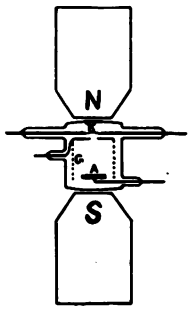


Fig. 17b
Die von Horton und Davies zur Konzentration der leuchtenden Entladung mittels eines Magnetfeldes benutzte Anordnung

erfüllt etwa denselben Zweck wie das Gitter bei der vorhergehenden Arbeitsweise. Die erste Methode ist indessen wenig anpassungsfähig, da sie von Spannungen begrenzt wird, die nur innerhalb eines ziemlich kleinen Bereiches oberhalb der kleinsten Bogenpannung liegen.

Eine dritte, sehr nützliche Methode besteht darin, dem zu untersuchenden Gase eine geringe Menge irgendeines anderen Gases hinzuzufügen, das nicht chemisch reagiert, und das ein viel kleineres Ionisierungspotential besitzt. Dieses Gas wird bei der verwendeten Spannung ionisiert und dient dazu, die negative Raumladung rings um den Draht zu vernichten und auf diese Weise den Elektronenstrom beträchtlich zu vergrößern, so daß er zur Anregung des Gases ausreicht. Natrium, Caesium und Quecksilberdampf sind zu diesem Zwecke mit Erfolg benutzt worden.

Bei der vierten Methode verdichtet ein außen angebrachtes magnetisches Feld die Entladung, welche in einer schmalen Linie auf den

[1]) Hertz, ZS. f. Phys., 22, 18 (1924).

Digitized by Google

Spektrometerspalt abgebildet wird. Horton und Davies haben diesen Kunstgriff angewendet, indem sie ein Entladungsrohr von der in Fig. 17b angedeuteten Form benutzten, in welchem die Entladung zwischen dem Drahte K und der Anode A aufrecht erhalten wurde. Auch Mohler und Foote verwendeten ein Magnetfeld zur Konzentration der Entladung; sie konstruierten ein Entladungsrohr, an dessen einem Ende die leuchtende Linie beobachtet werden kann. Dies gewährleistet die größtmögliche Lichtkonzentration.

Die Schwierigkeit zwischen den Primär- und den Häufungseffekten zu unterscheiden, kann im allgemeinen in der Weise umgangen werden, daß man die Richtung beobachtet, in der die Intensität der Spektrallinie sich mit dem anregenden Elektronenstrom oder der anregenden Spannung ändert. Ist ein Primäreffekt vorhanden, so muß ihre Intensität ungefähr proportional mit dem Strom variieren, während sie sich im Falle sekundären Ursprungs eher mit dem Quadrate der Stromstärke ändert. Außerdem wird sich ihre Intensität bei sekundärem Ursprung plötzlich vergrößern, wenn die Spannung auf den zu ihrer Anregung durch einen einzigen Stoß notwendigen Wert gebracht wird. So z. B. kann die Funkenlinie 4686 Å des Heliums bei einer so niedrigen Spannung wie 55 Volt in einem intensiven Lichtbogen beobachtet werden, aber ihre Intensität nimmt bei ungefähr 79 Volt plötzlich zu, da bei dieser Spannung genügend Energie vorhanden ist, um ein Atom durch einen einzigen Stoß zweifach zu ionisieren.

Schließlich gibt es noch eine weitere spektroskopische Methode, die insofern von Interesse ist, weil bei ihr in verkleinertem Maßstabe ähnliche Verhältnisse wie bei der Ionisation der Sterne auftreten. Wenn mehrere Substanzen zusammen in einem Ofen auf eine solche Temperatur gebracht werden, daß ihre Spektren thermisch angeregt sind, so geraten die Elemente mit den niedrigsten Anregungs- und Ionisierungsspannungen bei den niedrigsten Temperaturen in den angeregten Zustand. Solche relative Anregungspotentiale können mittels eines elektrischen Ofens ähnlich dem von King auf dem Mount Wilson Observatory bestimmt werden. Im Laboratorium müssen sich derartige Untersuchungen natürlich auf solche Substanzen beschränken, deren Dampfdruck genügend hoch und deren Anregungspotential genügend niedrig ist, um bei erreichbaren Temperaturen Resultate zu ergeben. Die Sternspektren liefern Daten für höhere Temperaturen. Diese Methode wird in späteren Berichten des Committee on Ionisation besprochen werden.

XVII. Kritische Potentiale fester Stoffe

Höher als die kritischen Potentiale, die den Änderungen in der Elektronenanordnung der äußeren Atomschalen entsprechen, liegen die Po-

Digitized by Google

tentiale, welche den Elektronenumlagerungen der inneren Schalen zukommen. Diese kritischen Spannungen entsprechen der Erregung der charakteristischen Strahlung vom äußersten Ultraviolett bis zu den äußersten Röntgenstrahlen. Kritische Potentiale zur Anregung von Röntgenstrahlen sind im Bulletin Nr. 7, vol. 1, Part 7 dieser Serie besprochen worden. Wir beschränken uns hier auf eine Betrachtung des Spektralgebietes, das zwischen dem Teil des Spektrums liegt, der mittels der gewöhnlichen Spektroskopie untersucht werden kann, und dem, zu dessen Erforschung man der Röntgenstrahlmethoden bedarf.

Eine der erfolgreichsten Untersuchungen auf diesem Gebiete ist die über die Anregung weicher Röntgenstrahlen von Kurth[1]), welche kürzlich

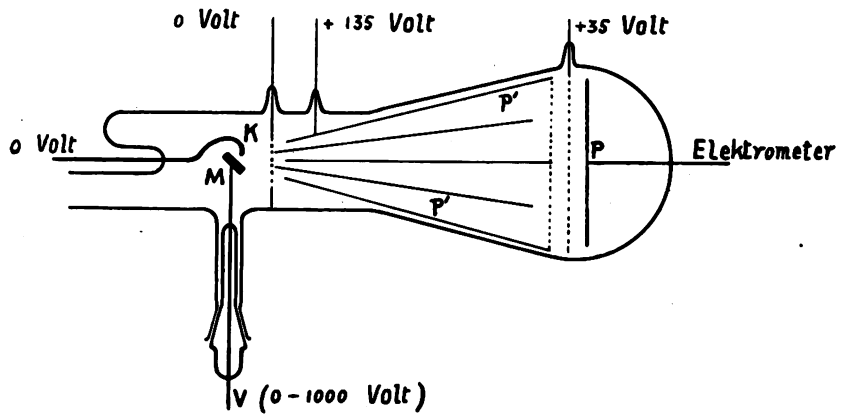


Fig. 18a

Die von Kurth benutzte Anordnung zur Erregung weicher Röntgenstrahlen durch Bombardement einer festen Metallscheibe M mit den von einer Glühkathode K kommenden Elektronen. Die Strahlung wird durch ihren lichtelektrischen Effekt auf der Platte P beobachtet. Die aufgeladenen Lamellen P′ verhindern den Übergang der von K oder M kommenden Ionen nach P

durch Boyce[2]) weiter ausgebaut wurde. Die Arbeitsweise ähnelt im Prinzip der von einer Anzahl Forscher seit 1905 angewendeten. Ihr Erfolg hängt davon ab, ob es gelingt, ein wirklich ausgezeichnetes Vakuum herzustellen, durchaus saubere elektrische Bedingungen zu schaffen und genügend große Ströme zu erhalten, um mit zureichender Genauigkeit messen zu können.

Der Apparat Fig. 18a besteht aus einer Metallscheibe M, welche von Elektronen des Drahtes K aus 2 mm Entfernung bombardiert wird. Dieser kurze Abstand ergibt eine große elektrische Feldstärke, somit einen starken,

[1]) Kurth, Phys. Rev., 18, 461 (1921).
[2]) Boyce, Phys. Rev., 23, 575 (1924).

Digitized by Google

bombardierenden Strom, selbst bei geringeren Potentialen, und auch eine Verminderung der Möglichkeit, mit den Molekülen des Restgases zusammenzustoßen. Dies ist wichtig, da die von Gasen herrührenden Effekte sehr groß sind, verglichen mit denen der Metalloberfläche. Die an der Metallplatte M hervorgerufene Strahlung geht zwischen den divergierenden Lamellen P′ P′ hindurch und fällt auf eine Auffangplatte P, wo sie lichtelektrische Elektronenemission hervorruft, die mit einem Elektrometer gemessen werden kann. Die Aufgabe der Lamellen, die abwechselnd positiv und negativ geladen sind, besteht darin, die in der Glühkathodengegend erzeugten Ionen daran zu verhindern, bis zu P zu gelangen. Ein Milliamperemeter dient zur Messung des Thermionenstromes.

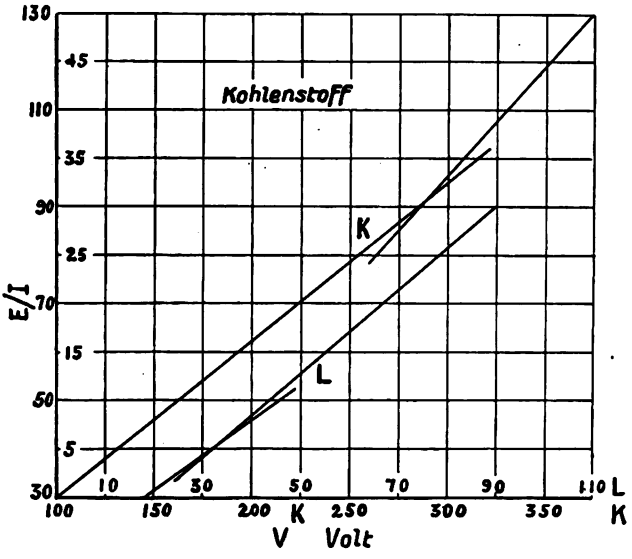


Fig. 18b

Lichtelektrischer Effekt an P pro Stromstärkeneinheit der M bombardierenden Elektronen, aufgetragen als Funktion des bombardierenden Potentials V. Die Knicke in den Kurven geben die Spannungen an, bei denen neue Arten von Röntgenstrahlen einsetzen, die zugehörigen Wellenlängen werden aus der Gleichung $e \cdot V = h \bar{\nu}$ erhalten

Wenn das Verhältnis des lichtelektrischen Stromes zum Thermionenstrom (d. h. der pro Anregungsstromeinheit erzeugte Strahlungseffekt) als Funktion des bombardierenden Potentials aufgetragen wurde, so ergaben sich Kurven wie die in Fig. 18b gezeigten, deren Knicke die kritischen Spannungen andeuten, bei denen neue Strahlungsarten erzeugt werden.

Kürzlich hat Rollefson[1]) eine noch höhere Auflösung mit Hilfe eines Apparates erreicht, der im wesentlichen ähnlich dem abgeänderten

[1]) Rollefson, Phys. Rev., 23, 35 (1924).

Digitized by Google

Lenardschen Apparat in Fig. 5a ist; er unterscheidet sich von diesem nur darin, daß die Strahlung durch Bombardement einer Eisenplatte an Stelle eines Gases oder Dampfes erzeugt wird. Die Netze werden abwechselnd positiv und negativ geladen, um positive sowohl als negative Ionen daran zu verhindern, die Beobachtungsplatte zu erreichen. Der Apparat unterscheidet sich also von dem Kurthschen nur in der Vorkehrungen, die zur Beseitigung dieser Ionen getroffen sind. Ein Vergleich der von Kurth und Rollefson in demselben Spannungsbereich erhaltenen Resultate zeigt, daß die von Kurth gefundene Kurve dort gerade verläuft, wo die von Rollefson eine Reihe von Knicken ähnlich denen der Fig. 4b aufweist. Die Ursache dieser Unstimmigkeit ist nicht bekannt. Keine der Rollefsonschen Überlegungen genügt zur Erklärung, denn der Potentialabfall längs des Drahtes war in beiden Fällen ungefähr derselbe und die Beobachtungen wurden in denselben Spannungsbereichen durchgeführt; in beiden Fällen war die Auffangplatte vor einer Aufladung der isolierten Zuführungen geschützt, und in beiden Fällen war der jeweilige Meßfehler klein, verglichen mit den von Rollefson beobachteten Erscheinungen. Die Unterschiede zwischen einigen der Rollefsonschen kritischen Potentiale stimmen recht gut mit den entsprechenden Spannungen für einige Eisendampflinien überein, die kürzlich von Millikan im äußersten Ultraviolett gefunden wurden. Wenn weitere Experimente diese Untersuchungen noch mehr gefördert haben, so wird die Bedeutung der Erforschung weicher Röntgenstrahlen noch beträchtlich zunehmen.

Die Absorptionsspektren im Gebiete der weichen Röntgenstrahlen sind mit einigem Erfolg von Holweck[1]) untersucht worden. Die Röntgenstrahlen, die durch Glühelektronenbombardement einer Platte erzeugt werden, bestehen aus dem charakteristischen Linienspektrum, das dem Untergrund der kontinuierlichen allgemeinen Strahlung überlagert ist. Beide endigen plötzlich auf der Seite der kurzen Wellen bei dem durch $e \cdot V = h \cdot \overline{\nu}$ bestimmten Werte, wo V das erregende Potential bedeutet. Holweck ließ diese Strahlung durch einen sehr dünnen Zelluloidfilm treten, dessen Absorptionsvermögen vorher ermittelt wurde, worauf sie in einen Raum gelangte, welcher das absorbierende Gas oder die zu untersuchende Folie enthielt. Die durchtretende Strahlung fiel auf eine Metallplatte und wurde durch ihren lichtelektrischen Effekt bemerkt und gemessen. Aus den Kurven, welche die Totalabsorption als Funktion der erregenden Spannung wiedergeben, konnten einige Schlüsse bezüglich der kritischen Absorptionswellenlängen gezogen werden. Die Methode ist vielleicht weniger genau als die vorangehende, jedoch wertvoll als unabhängige Kontrolle.

[1]) Holweck, Ann. d. Physique, 17, 5 (1922).

Digitized by Google

Eine dritte Untersuchungsmethode besteht darin, die Ionisierungspotentiale der Metalle direkt zu bestimmen. Zu diesem Zwecke kann eine Dreielektrodenanordnung gleich der in Fig. 1a im Hochvakuum benutzt werden, mit einem verzögernden Felde V_z, kleiner als das beschleunigende Feld V_b, das variiert wird. Alle durch das Gitter gelangenden Elektronen erreichen die Platte an der sie zum Teil reflektiert werden. Die nicht reflektierten ionisieren das Metall und veranlassen es somit zur Elektronenemission. Beide Prozesse verursachen, daß der gemessene Strom kleiner ist als die Elektronenmenge, die tatsächlich die Platte erreicht, so daß die beiden Prozesse, Reflexion und Sekundäremission, nicht voneinander unterschieden werden können. Indem man diese beiden Elektronenarten, die P als sogenannte „Sekundärelektronen" verlassen, absonderte und die Zahl der Sekundärelektronen pro Primärelektron feststellte, fand man, daß der Betrag der Sekundäremission beträchtlich mit der Stoßgeschwindigkeit anwächst, besonders in gewissen für die Metallplatte

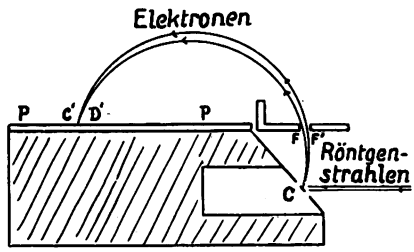


Fig. 18c

De Broglies Methode zur Erforschung von Energieniveaus durch Aufnahme des magnetischen Spektrums der lichtelektrisch von dem Metall C unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen emittierten Sekundärelektronen. Die Emissionsgeschwindigkeit der Elektronen wird durch die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und durch den Energiebetrag des Elektrons im Atomgefüge kurz vor seiner Auslösung bestimmt

charakteristischen Geschwindigkeitsbereichen. Dies läßt die Existenz von kritischen Potentialen nur vermuten. In einem Fall[1]) indessen waren die experimentellen Bedingungen derart, daß sie wirklich scharf definierte kritische Potentiale ergaben. Es ist interessant, daß in diesem Falle die bei Eisen gefundenen kritischen Potentiale gut mit den nach der anderen Methode von Kurth erhaltenen an den Stellen übereinstimmen, wo sich die benutzten Spannungsbereiche überlappen.

Es muß vermerkt werden, daß diese Methode jedes nach den vorangehenden Methoden erhaltene kritische Potential anzeigen muß, da bei jeder kritischen Spannung, die zur Erzeugung von Strahlung durch Bom-

[1]) Stuhlmann, Science, 55, 344 (1922).

Digitized by Google

bardement führt, auch Strahlung von der Platte selbst erzeugt und wiederum absorbiert werden sollte, die dann Anlaß zu lichtelektrischer Elektronenemission gibt. Diese Emission mag an einem Teil der Sekundäremission, die nach der genannten Methode gefunden wird, beteiligt sein. Es ist jedoch zweifelhaft, ob sie hinreichend ist, um die große Sekundäremission bei hohen Spannungen zu erklären, die um ein Vielfaches die auslösende primäre übersteigt und wohl als wahre Ionisation des Metalls angesehen werden muß. In dieser Richtung weiter zu arbeiten, ist man augenblicklich eifrigst bemüht. Über die in neueren Arbeiten getroffenen Abänderungen der vorhergehenden Methoden können die einschlägigen Abhandlungen zu Rate gezogen werden[1]).

Die einzige weitere Methode, die zur Bestimmung kritischer Potentiale von festen Substanzen in dem Bereich der Wellenlängen größer als Röntgenstrahlen ausgedacht wurde, ist die Methode der „Korpuskularspektren" von de Broglie[2]) und Ellis[3]). Sie wird durch Fig. 18c verdeutlicht.

Röntgenstrahlen oder γ-Strahlen (vorzugsweise monochromatische) fallen auf den zu untersuchenden Metallstreifen C und erregen lichtelektrische Elektronenemission mit Maximal-Anfangsgeschwindigkeiten, die sich in äquivalenten Volt V nach der Einsteinschen lichtelektrischen Gleichung $e \cdot V = h \cdot \overline{\nu} - e V_0$ bestimmen lassen, in der $\overline{\nu}$ die Frequenz der einfallenden Strahlung bedeutet und V_0 von dem Energieverlust abhängt, den die Elektronen beim Austritt aus dem Metall erleiden. Einige dieser Elektronen treten durch einen Schlitz FF hindurch, worauf ihre Bahn durch ein senkrechtes Magnetfeld so gekrümmt wird, daß sie auf eine photographische Platte PP an irgendeiner Stelle C′D′ auftreffen. Die Lage dieses Punktes erlaubt V zu berechnen, woraus die von den Elektronen beim Verlassen des Metalls zu leistende Arbeit $e \cdot V_0$ ermittelt werden kann.

Der kleinstmögliche Wert von V_0 ist die sogenannte „Austrittsarbeit", welche für die Glühelektronen und die lichtelektrische Emission von Bedeutung ist. Diese ist noch nicht besonders gut mit irgendwelchen bekannten kritischen Potentialen von Einzelatomen in Beziehung gebracht worden, vielleicht weil diese weniger festsitzenden Elektronen im festen Zustande unter dem Einfluß starker, von den Nachbaratomen herrührender Felder stehen. Sie ist immer kleiner als das Ionisierungspotential des Dampfes

---

[1]) Hull, Phys. Rev., 7, 1 (1916); Dadourian, ebenda, 14, 434 (1919); Millikan und Barber, Proc. Nat. Acad. Sciences, 7, 13 (1921); Barber, Phys. Rev., 17, 322 (1922); Tate, ebenda, 17, 394 (1921); Mc Allister, ebenda, 21, 122 (1923); Farnsworth, Phys. Rev. 20, 358, 1922; und 21, 204 (1923); Horton und Davies, Proc. Roy. Soc. A., 97, 23 (1923).

[2]) De Broglie, Journ. de Phys. et le Rad., 2, 265 (1921).

[3]) Ellis, Roy. Soc. Proc. A., 99, 261 (1921); 101, 1 (1922).

Digitized by Google

und gewöhnlich nahezu gleich seinem Mindestanregungspotential oder der Differenz zwischen Ionisierungs- und Anregungspotential.

Werden die Elektronen indessen aus Lagen weiter innerhalb der Atome emittiert, so sind sie beim Austritt verhältnismäßig wenig dem Einfluß der Nachbaratome unterworfen. Für diese Elektronen sollte also der Wert V_0 das für die Auslösung von Elektronen aus Lagen im Inneren des Atoms nötige Ionisierungspotential bedeuten. Die verschiedenen möglichen Werte von V_0 geben also die Ionisierungspotentiale an, welche der Auslösung von Elektronen aus verschiedenen Tiefen des Atominneren entsprechen.

Tatsächlich findet man jedesmal auf der im ganzen angegriffenen photographischen Platte gewisse in dem dunklen Untergrund der Platte abgesetzte Linien, deren Lage also die verschiedenen Werte von V_0 zu bestimmen gestattet.

Ursprünglich maß De Broglie auf diese Weise nur Energieniveaus der K- und L-Röntgenserien, und Ellis untersuchte Energieniveaus am Kern selbst. Kürzlich ist es im Cavendish-Laboratorium gelungen, diese Methode zur Untersuchung weicher Röntgenstrahlen auszubauen[1]). Zu diesem Zwecke sind Röntgenstrahlen sehr großer Wellenlänge im Primärstrahl erforderlich, da die gesuchten Werte von V_0 andernfalls so klein sind, verglichen mit V, daß ihre Wahrnehmung und genaue Messung unmöglich ist. Veröffentlichungen über die weitere Entwicklung dieser Methode sehen wir mit Interesse entgegen.

XVIII. Verschiedene Methoden

Außer den genannten Methoden gibt es noch eine Reihe anderer, weniger direkter, die hier nicht im einzelnen beschrieben werden können. Die folgenden wollen wir kurz erwähnen.

a) Verwendung der Townsendschen Ionisationstheorie und ihrer Abänderungen. Townsend[2]) hat einige Gleichungen entwickelt, nach welchen die Zahl der ionisierenden Stöße pro Zentimeter des von einem Elektron im Gase zurückgelegten Weges aus Werten der mittleren Energie eines Elektrons beim ionisierenden Stoße und seiner m. f. W. berechnet werden kann. Versuche, diese Zahl aus Werten der Mindestionisierungsenergie zu ermitteln, waren nicht sehr erfolgreich[3]), da man den Ionisierungs-

[1]) Robinson, Roy. Soc. Proc. A., **104**, 455 (1923).
[2]) Townsend, Elektricity in Gases.
[3]) Compton, Phys. Rev., 7, 489, 501 (1916).

Digitized by Google

mechanismus und die ziemlich komplizierte Funktion, nach der sich die m. f. W. der Elektronen mit der Geschwindigkeit[1]) ändert, noch zu wenig kennt.

b) Aus dem Durchmesser der Lichtsäule bei der Entladung unter dem Einfluß eines starken Magnetfeldes. Unterwirft man die Lichtsäule bei hochgespannten Entladungen in Gasen von ziemlich niedrigem Druck dem Einfluß eines starken longitudinalen Feldes, so wird sie zusammengedrängt und hat dann einen Durchmesser, der nahe gleich dem Bahndurchmesser eines Elektrons ist, welches sich senkrecht zum magnetischen Felde mit einer dem Ionisierungspotential des Gases entsprechenden Geschwindigkeit bewegt[2]). Wahrscheinlich erlangen nur sehr wenige Elektronen größere Geschwindigkeiten, als die Ionisation erfordert; außerdem ist die Methode offenbar keiner großen Genauigkeit fähig.

c) Aus thermodynamischen Betrachtungen. Bei mehratomigen Gasen ist es manchmal möglich, sich einen Kreisprozeß von Umwandlungen auszudenken, in dem Ionisation, Dissoziation, Sublimation, Kristallgitterenergie usw. enthalten sind; bei diesem Prozeß sind alle Größen mit Ausnahme eines Ionisierungspotentials bekannt, das also hieraus berechnet werden kann. Solchen Überlegungen haften indessen gewisse Unsicherheiten an; so setzt man z. B. voraus, daß der tatsächliche Ionisationsprozeß von Dissoziation begleitet ist, worüber noch nichts bekannt ist. Anwendungen auf einige Alkalihaloide scheinen mit den Experimenten übereinstimmende Resultate zu geben und vielleicht wird diese Methode noch weiter ausgebaut[3]).

Jedenfalls ist das Verfahren zur Berechnung von Ionisierungspotentialen nicht sehr günstig. Mackay[4]) hat kürzlich die Mindestionisierungsspannungen von fünfzehn der einfachsten, zusammengesetzten Gase gemessen; bei einer Anzahl von ihnen sind die Größen mit genügender Genauigkeit bekannt, deren man zur Berechnung eines Kreisprozesses, welcher die molekulare Dissoziation einschließt, bedarf; auf Grund dieser Daten besteht kein Zweifel, daß das Mindestionisierungspotential in keinem bekannten Falle — mit Ausnahme des HCl, HBr und HJ — auch nur angenähert mit dem unter Annahme aller Dissoziationsmöglichkeiten berechneten übereinstimmt. Man kann hieraus die Schlußfolgerung ziehen, daß diese zusammengesetzten Gase bei dem Mindestionisierungspotential ohne Dissoziation ionisiert werden. Vielleicht beruht die Übereinstim-

---

[1]) Ramsauer, Ann. d. Phys., **64**, 513 (1921); **66**, 546 (1921); **72**, 345 (1923); Mayer, ebenda, **64**, 471 (1921).

[2]) Thompson, Phys. Rev., **17**, 421 (1921); ebenda, **21**, 212 (1923).

[3]) Foote und Mohler, Origin of Spectra, Chap. VIII.

[4]) Mackay, Phil. Mag. (im Druck).

Digitized by Google

mung mit der Theorie im Falle der Halogenwasserstoffe auf einem Zufall — eine Möglichkeit, die durch eine kürzlich vollendete, noch unveröffentlichte Arbeit von Duffendack nahegelegt wird, der unter niedriger Spannung Lichtbögen in HCl bei dessen Ionisierungsspannung erhalten hat, ohne daß sich auch nur eine Spur des Wasserstoffspektrums zeigte. Natürlich kann die Dissoziation bei höheren Spannungen auftreten, und die thermochemischen Berechnungen sollten deshalb die kleinsten Potentiale festlegen, bei welchen sie sich bemerkbar macht, ohne zu beweisen, daß sie wirklich bei diesen Spannungen einsetzt.

d) Aus den Änderungen der chemischen Aktivität. Storch und Olson[1]) maßen die Ausbeute bei der Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff in einem Entladungsrohr, in dem der Wasserstoff Stößen von Glühelektronen ausgesetzt war, welche durch eine angelegte Potentialdifferenz beschleunigt wurden. Sie fanden, daß sich die Ausbeute bei mehreren Spannungen plötzlich vermehrte, die mit dem bei gleichzeitiger Dissoziation von Wasserstoffmolekülen und Anregung seiner Atome zu erwartenden Werte übereinstimmten. Hierin läßt sich wahrscheinlich eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit erkennen, die besagt, daß angeregte Zustände von Atomen an deren chemischem Verhalten bemerkt werden können, falls man chemische Methoden zu ihrer Feststellung aufzufinden vermag.

e) Aus der Eigenschaft angeregter Atome Spektren eines anderen Elementes erregen oder chemische Umsetzungen mit ihm eingehen zu können. Dieser Gegenstand wird in seinen Einzelheiten in einem späteren Bericht behandelt.

f) Aus den Mindestpotentialen, die erforderlich sind, um eine Glimmentladung in einem langen Entladungsrohr, das mit einer Glühkathode ausgestattet ist, aufrecht zu erhalten. Diese Methode ist von Gibson und Noyes[2]) benutzt worden, welche fanden, daß die Glimmentladung die Neigung besitzt, in Quecksilberdampf bei einem Vielfachen des Ionisierungspotentials zu verschwinden und in Wasserstoff bei einem Vielfachen der Summe des molekularen und des atomaren Ionisierungspotentials aufzuhören. In einer sorgfältigen Untersuchung ist es indessen Mc Curdy[3]) durchaus nicht gelungen, ihre Befunde in Wasserstoff zu bestätigen. Er hat vielmehr gezeigt, daß die Verhältnisse in einem langen Entladungsrohr viel komplizierter sind, als die Folgerungen von Gibson und Noyes vermuten lassen. Zweifellos ist

[1]) Storch und Olson, Journ. Am. Chem. Soc., **45**, 1605 (1923).
[2]) Gibson und Noyes, Journ. Am. Chem. Soc., Okt. (1922).
[3]) Mc Curdy, Phil. Mag., **46**, 526 (1923).

Digitized by Google

diese Methode nicht besonders gut zur Bestimmung von Ionisierungspotentialen geeignet.

g) Aus der Potentialdifferenz zwischen den Entladungsschichtungen. Grotrian[1]) zeigte, daß die Potentialdifferenz zwischen den Schichtungen in Quecksilberdampf von hohem Druck genau gleich dem Mindestpotential für unelastischen Stoß in Quecksilberdampf ist. Dies ist vielleicht auch unter ähnlichen Bedingungen bei anderen einatomigen Gasen der Fall. Grotrian arbeitete bei hohen Drucken ohne bemerkenswerte Ionisation und führte das Licht der Schichtung auf das Bandenspektrum der Quecksilbermoleküle zurück, die sich aus angeregten Atomen bilden. Mc Curdy[2]) stellte fest, daß die Potentialdifferenz zwischen gleichen Schichten auch bei gewöhnlicher geschichteter Entladung in Quecksilberdampf gleich dem halben Ionisierungspotential ist, und bewies damit, daß die Ionisation durch aufeinanderfolgende Stöße erklärt werden kann.

In ähnlicher Weise können andere Erscheinungen, die von Ionisierungs- und Anregungspotentialen abhängig sind, zu deren Bestimmung angewendet werden. Dabei sind die mehr direkten Methoden vorzuziehen und wurden deshalb in größerer Ausführlichkeit behandelt.

XIX. Korrektionsmethoden für die Geschwindigkeitsverteilung

Als man mit der Untersuchung von Ionisierungs- und Anregungspotentialen begann, war es sehr wichtig, sich mit der Frage der Geschwindigkeitsverteilung zu beschäftigen. denn von ihr hing die Genauigkeit aller Bestimmungen ab. Zwei Methoden wurden hierbei hauptsächlich angewendet. Die eine bestand darin, Spannungsdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden Maxima in der Teilstromkurve nach den schon unter I, II und VII beschriebenen Methoden zu ermitteln. Dies ergibt die Potentiale der unelastischen Stöße, unabhängig von Korrektionen der Geschwindigkeitsverteilung, kann jedoch leicht zu Irrtümern führen, wenn einige Maxima einer Kurve aufgesetzt sind, die allmählich abfällt, weil dadurch eine Verschiebung der Maxima zustande kommt. Diese Schwierigkeit wird bei der Hertzschen Methode IX sehr verkleinert wegen ihres größeren Auflösungsvermögens. Hat man auf diese Weise wenigstens ein kritisches Potential genau bestimmt, so können alle übrigen durch Vergleich mit ihm erhalten werden, wenn man sie in derselben Kurve aufnehmen kann, jedoch weniger genau, wenn sie nicht in derselben Kurve auftreten. Diese Methode ist zur Genüge bei der Besprechung der verschiedenen Arbeitsweisen in den vorangehenden Abschnitten beschrieben worden.

[1]) Grotrian, ZS. f. Phys., 5, 148 (1921).
[2]) Mc Curdy, Phil. Mag., im Druck.

Digitized by Google

Die andere Möglichkeit, eine Korrektion für die Geschwindigkeitsverteilung anzubringen, besteht darin, letztere tatsächlich in folgender Weise zu bestimmen: Bei einer Anordnung nach dem Lenardschen Schema, Fig. 1a, oder einer seiner Abänderungen erhält das beschleunigende Feld V_b einen konstanten Wert, der unter dem niedrigsten kritischen Potential liegt, und das verzögernde Feld V_z wird in der Weise variiert, daß die Elektronen der verschiedenen Geschwindigkeiten die Platte P erreichen können. Würden alle Elektronen den Draht mit der Geschwindigkeit Null verlassen, so würden sie die Platte erreichen, wenn $V_z < V_b$, jedoch nicht, wenn $V_z > V_b$ ist. Tatsächlich ist die Zahl von Elektronen, welche auf die Platte bei irgendeinem Werte V_z auftreffen, gleich der Zahl derer, welche Anfangsgeschwindigkeiten haben, die gleich oder größer sind als $V_z - V_b$. Fig. 19 zeigt links Ionisations- und Anregungskurven, die nach der Lenardschen Methode in Wasserstoff erhalten wurden und rechts eine Geschwin-

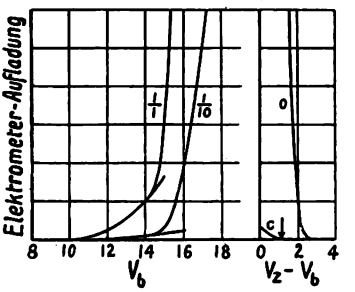


Fig. 19
Kurven zur Ermittlung der Korrektion der Geschwindigkeitsverteilung bei der Bestimmung von Ionisierungs- und Anregungspotentialen

digkeitsverteilungskurve O. Man sieht hieraus, daß einige Elektronen mit Geschwindigkeiten, die um 2,6 Volt größer waren als die durch das angelegte Feld hervorgerufenen, bemerkt wurden. Dieser Überschuß kommt zustande durch die Anfangsgeschwindigkeit bei der Emission, durch das Kontaktpotential zwischen Draht und Gitter, durch den Potentialabfall längs des Drahtes und vielleicht noch einige weitere weniger bedeutsame Einflüsse.

Betrachten wir nun den wahren Wert des kritischen Potentials, das durch den Knick in der Ionisierungskurve bei 14,5 Volt angezeigt wird! Wir könnten, wie manche Forscher, zu diesem Werte die Korrektion von 2,6 Volt aus der Geschwindigkeitsverteilungskurve hinzufügen und den wahren Wert zu 17,1 Volt annehmen. Dies ist jedoch augenscheinlich nicht ganz richtig, denn es setzt voraus, daß die schnellsten Elektronen

Digitized by Google

die bei der Geschwindigkeitsverteilung festgestellt werden können, auch die erste bemerkbare Ionisation hervorrufen, mit anderen Worten, daß jedes von ihnen ionisiert. Die wahre Korrektion ist offensichtlich kleiner als 2,6 Volt. Einige Beobachter haben den Mittelwert der Anfangsgeschwindigkeiten angewendet und andere den wahrscheinlichsten Wert, wie er durch die Größe von $V_z - V_b$ an der Stelle der stärksten Neigung gegeben ist. Diese sind die besten Näherungswerte.

Das zweckmäßigste Näherungsverfahren für die wahre Korrektion ist von Smyth[1]) ausgearbeitet worden, der die relative Empfindlichkeit der Anordnung zur Beobachtung von Ionisation und Anfangsgeschwindigkeiten berücksichtigte. Diese hängt von den geometrischen Verhältnissen des Apparates ab, den Werten V_z und V_b, dem Gasdruck, der Wahrscheinlichkeit der Ionisation bei einem Stoß usw. Er führt so die beobachtete Geschwindigkeitsverteilungskurve O auf eine korrigierte Kurve C zurück, so daß die schnellsten in C bemerkbaren Elektronen die richtige Korrektion ergeben. In Fig. 19 beträgt diese Korrektion 1,3 Volt und somit der korrigierte Wert 15,8 Volt. Die hauptsächlichsten Unsicherheiten bei dieser Methode liegen in den richtigen Werten für die mittlere freie Weglänge der Elektronen und für die Ionisierungswahrscheinlichkeit bei einem Stoß. Nichtsdestoweniger ist es die einzige Möglichkeit, eine direkte Korrektion vorzunehmen, die auf theoretisch gesicherter Grundlage beruht. Nach weiteren Einzelheiten muß die Originalabhandlung eingesehen werden.

Nachdem mittels dieser Korrektionen und der spektroskopischen Beziehungen viele kritische Potentiale genau bestimmt worden sind, korrigiert man am einfachsten bezüglich der Geschwindigkeitsverteilung, indem man das zu untersuchende Gas mit einem anderen nicht reagierenden Gase mit bekannten kritischen Potentialen mischt und die kritischen Potentiale beider Gase aus der gemeinsamen Ionisierungs- und Anregungskurve entnimmt. Korrigiert man dann die Spannung in der Weise, wie sie für das Eichgas korrigiert werden muß, so ergibt die gleiche Korrektion auch die wahren Werte des unbekannten Gases. Diese Methode ist von Franck und seinen Mitarbeitern, sowie von Mackay in ihren letzten Arbeiten benutzt worden.

XX. Verwandte Probleme

Der vorangehende Überblick behandelt in erster Linie die Methoden zur Bestimmung und Deutung kritischer Potentiale. Nahe verwandt hiermit sind die folgenden Probleme, deren weitere Untersuchung neue Ergebnisse erwarten läßt.

---

[1]) Smyth, Phys. Rev., 14, 409 (1919).

Digitized by Google

A. Wahrscheinlichkeit der Ionisation

Verschiedene Anzeichen weisen darauf hin, daß die Wahrscheinlichkeit der Ionisation bei einem Elektronenstoß selbst dann gering ist, wenn die Energie des stoßenden Elektrons die Mindestionisierungsenergie überschreitet. Messungen der Gesamtionisation pro Elektron, die bei gegebenen Geschwindigkeiten in einer langen Gasstrecke ausgeführt wurden, stammen von Johnson[1]), der feststellte, daß sie angenähert proportional dem Überschuß über die Mindestionisierungsenergie verläuft, aber auf jeden Fall kleiner ist, als wenn der gesamte Energieüberschuß zur Ionisation verbraucht worden wäre. Diese Versuche ergeben freilich nicht die Ionisationswahrscheinlichkeit bei einem bestimmten Zusammenstoß.

Kürzlich haben Hughes und Klein[2]) und Jesse[3]) die Zahl der Ionen gemessen, welche pro Wegeinheit von Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten in verschiedenen Gasen bei passenden Drucken erzeugt wurden. Unter der Voraussetzung, daß sich die m. f. W. der Elektronen aus der kinetischen Gastheorie unter der Annahme von zentralen Stößen zwischen Kugeln herleiten läßt, haben Hughes und Klein gezeigt, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit durch einen Stoß für verschiedene Gase von dem geringen Werte 0,1 beim Mindestionisierungspotential an bis zu einem Maximum von 0,3 bei günstigsten Geschwindigkeiten (70 bis 160 Volt) anwächst. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit bei einem Stoß ist also unter gewöhnlichen Bedingungen ziemlich klein. Hughes und Klein verwendeten eine Anordnung ähnlich der Lenardschen, in welcher die positiven Ionen von der Aufnahmeplatte gesammelt wurden. Die Elektronen bewegten sich nicht in einem feldfreien Raume, so daß eine Gleichung abgeleitet werden mußte, welche die Deutung der Resultate ermöglichte.

B. Stärke der Anregung

Direkte Messungen der Anregungswahrscheinlichkeit eines Moleküls bei gegebener Geschwindigkeit sind bisher nicht unternommen worden. Indirekt läßt sich darauf schließen, daß diese Wahrscheinlichkeit im Gegensatz zur Ionisierungswahrscheinlichkeit recht groß ist, wenn die Energie die Anregungsenergie gerade überschreitet, und daß sie sich vermindert, wenn die Elektronenenergie zunimmt. Den deutlichsten Beweis hierfür haben wir in dem Verlauf der Kurven, welche die Anregung als eine Funktion der Energie der stoßenden Elektronen darstellen, wie in Fig. 4b. In jedem solchen Falle, in dem Vorkehrungen getroffen sind, um Elektronenstöße mit der gewünschten Geschwindigkeit (jedenfalls mit keiner kleineren)

---

[1]) Johnson, Phys. Rev., **10**, 609 (1917).
[2]) Hughes und Klein, Phys. Rev., **23**, 450 (1924).
[3]) Jesse, Phys. Rev., **23**, 111 (1924).

Digitized by Google

zu sichern, findet man, daß das Anregungspotential durch eine deutliche Aufwärtsbiegung der Kurve angezeigt wird. Jenseits dieses Knickes ist die Kurve auf ihrer Unterseite konvex, d. h. ihre Neigung ist gerade jenseits des Knickpunktes am größten. Da die Anregungswahrscheinlichkeit, an dieser Neigung gemessen wird, schließen wir hieraus, daß die Wahrscheinlichkeit eines anregenden Stoßes am größten ist, wenn die Energie gerade zur Anregung zureicht und sich vermindert, wenn sie im Überschuß vorhanden ist. Der numerische Wert der Wahrscheinlichkeit ist nicht genau bekannt; er dürfte sich im Höchstfalle der Einheit annähern.

Im Gegensatz zur Anregung wird die Ionisation bei Kurven ähnlich der in Fig. 4b stets durch eine allmähliche Aufwärtsbiegung angedeutet, worin sich die geringe Ionisierungswahrscheinlichkeit in der Nähe des Mindestionisierungspotentials zu erkennen gibt.

C. Intensitäten von Spektrallinien

In naher Beziehung zu der Stärke der Anregung stehen die Linienintensitäten der durch Elektronenstoß angeregten Gasspektren. Das Problem ist durch die gleichzeitige Änderung verschiedener Bedingungen, die alle die Intensitäten beeinflussen, im allgemeinen kompliziert. Hughes und Lowe[1]) haben kürzlich die Beeinflussung der Linienintensität durch die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen untersucht, wobei sie alle übrigen Bedingungen konstant hielten. Die von dem Glühdraht kommenden Elektronen wurden nach einem Gitter zu, das in einem Abstande kleiner als ihre m. f. W. angebracht war, beschleunigt und gelangten in einen feldfreien Raum, in dem sie mit Gasmolekülen zusammenstießen. Das Spektrum der in diesem Raume hervorgerufenen Lichterscheinung wurde photographiert und die Intensität der verschiedene Linien mit Hilfe eines Mikrophotometers bestimmt. Für Wasserstoff fand man, daß die Linien der Balmerserie mit Vergrößerung der Elektronengeschwindigkeit an Intensität zunahmen, und zwar die höheren Glieder der Serie stärker als die niederen; eine Gruppe von Bandenlinien verminderte ihre Intensität mit zunehmender Spannung, während eine zweite Gruppe anwuchs, bis die Spannung 35 Volt erreicht hatte, um bei höheren Potentialen wieder schwächer zu werden.

Solche Experimente erweitern aufs wertvollste unsere Kenntnis bezüglich der Bedingungen, unter denen die Spektren angeregt werden und bezüglich der Art und Weise, nach welcher die relative Wahrscheinlichkeit verschiedener Anregungsarten mit der Stoßenergie variiert. Mögliche Komplikationen, die auf Häufungseffekte, katalytische und andere sekun-

[1]) Hughes und Lowe, Phys. Rev., 21, 292 (1923).

Digitized by Google

däre Erscheinungen zurückzuführen sind, erschweren die Deutung beträchtlich, können aber anderseits gerade nach dieser Methode studiert werden.

D. Mittlere freie Weglänge der Elektronen

Es ist gewöhnlich angenommen worden, daß die Bewegung der Elektronen in Gasen nach den Methoden der kinetischen Gastheorie behandelt werden kann unter Benutzung eines Wertes für ihre m. f. W., der das $4 \times \sqrt{2}$-fache von dem eines Gasmoleküls ausmacht. Versuche, die m. f. W. zu messen, haben gezeigt, daß sie im allgemeinen von der so vorausgesagten Größenordnung ist, aber von der Elektronengeschwindigkeit abhängt. Zumeist ist die m. f. W. bei kleinen Geschwindigkeiten am größten; sie sinkt bis zu einem Minimum bei einer Geschwindigkeit, die ungefähr einer kritischen Anregungsgeschwindigkeit entspricht und wächst dann bis zu einem Wert, der sich dem von der kinetischen Theorie gegebenen annähert. In den Edelgasen Argon, Krypton und Xenon zeigt sich diese Änderung besonders deutlich; bei Helium, Neon und metallischen Dämpfen nur in geringem Maße. In mehratomigen Gasen hingegen ist die m. f. W. der Elektronen nahezu unabhängig von deren Geschwindigkeit.

Drei Methoden sind zur Messung der m. f. W. von Elektronen angewendet worden. Lenard[1]) und Compton und Benade[2]) ließen einen parallelen Elektronenstrahl von bekannter Geschwindigkeit durch ein in einer ebenen Platte angebrachtes Loch treten und auf eine weitere derartige Platte auftreffen, wobei die Elektronen gegen ein geringes verzögerndes Potential anlaufen mußten. Konnten sie die zweite Platte nicht erreichen, so wurde dies als Zeichen eines Zusammenstoßes in dem Raume zwischen den Platten angesehen. Durch Messungen der die zweite Platte erreichenden Elektronenzahl bei verschiedenen Gasdrucken oder Abständen zwischen den Platten, konnte die m. f. W. bestimmt bzw. berechnet werden. Sind z. B. n_1 und n_2 die, jene Platte bei zwei Abständen d_1 und d_2 erreichenden Elektronenmengen, so erhält man die m. f. W. l aus der Beziehung $\log \frac{n_1}{n_2} = \frac{d_2 - d_1}{l}$. Im wesentlichen dieselbe Methode wurde von Mayer[3]) angewendet.

Ramsauer[4]) hat die wahrscheinlich genaueste Methode benutzt. Er ließ einen Elektronenstrahl durch eine Reihe an einem System von Kästen angebrachter Schlitze treten, die sich in einem magnetischen Felde befanden und so angeordnet waren, daß die Blenden längs eines Kreis-

[1]) Lenard, Ann. d. Phys., **12**, 734 (1903).
[2]) Compton und Benade, Phys. Rev., **8**, 449 (1916).
[3]) Mayer, Ann. d. Phys., **64**, 451 (1921).
[4]) Ramsauer, Ann. d. Phys., **64**, 513 (1921); **66**, 546 (1921).

Digitized by Google

bogens und zueinander parallel standen. Nur Elektronen von bestimmter Geschwindigkeit konnten das Ende dieses Blendensystems bei gegebenem Magnetfeld erreichen. Die Änderung der durch die letzte Blende gelangenden Elektronenmenge mit dem Gasdruck ergab die Anzahl von Elektronen, welche auf ihrem Wege durch das System Zusammenstöße erlitten hatten.

Man kann nicht unbedingt erwarten, daß diese beiden Methoden gleiche Resultate ergeben, denn sie sind auf etwas verschiedener Definition eines Zusammenstoßes gegründet. Bei Ramsauers Methode wird eine Bahnablenkung oder Geschwindigkeitsänderung, die genügend groß ist, um das Elektron nicht durch die Blenden hindurchtreten zu lassen, als Zusammenstoß gedeutet. Bei Lenards Methode schließt man auf einen Zusammenstoß, wenn ein Verlust an Bewegungsgröße in Richtung des Elektronenstrahls eingetreten ist. Letzterer kommt durch Ablenkung oder Energieverluste zustande, die genügend groß sind, um zu verhindern, daß das Elektron die zweite Platte dem verzögernden Felde entgegen zu erreichen vermag.

Eine dritte Methode ist von Sponer[1]) und Minkowski[2]) benutzt worden, die eine zylindrische Dreielektrodenzelle verwendeten, und die Änderung der m. f. W. mit der Geschwindigkeit an der Änderung des durch die Raumladung rings um den Draht begrenzten Thermionenstromes erkannten. Je größer die m. f. W., d. h. je durchlässiger das Gas für die Elektronen ist, um so schneller durchfliegen sie das Raumladungsgebiet, und um so größer ist der anwachsende Glühelektronenstrom. Änderungen in der m. f. W. sowohl als das Vorkommen unelastischer Stöße werden durch Unregelmäßigkeiten in der Stromspannungskurve angezeigt. Diese Methode läßt jedoch keine bequeme quantitative Deutung zu.

Es ist sehr zu wünschen, daß weitere Experimente in dieser Richtung ausgeführt werden, um einen vollständigeren Überblick über Natur und Wirkung eines Elektronenstoßes zu erhalten[3]).

---

[1]) Sponer, ZS. f. Phys., 18, 249 (1923).

[2]) Minkowski, ZS. f. Phys., 18, 258 (1923).

[3]) Langmuir und Jones (Science, 59, 380 [1924]) haben vor kurzem die ersten Ergebnisse einer Methode veröffentlicht, die gute Aussichten für die Untersuchung mittlerer freier Weglängen und der Natur von Zusammenstößen bietet. Von einem Glühdraht kommende Elektronen werden durch eine „Schicht" von positiven Ionen in einen nahezu feldfreien Gasraum geschleudert, und ihr weiteres Verhalten wird dadurch erforscht, daß man ihre Fähigkeit, durch eine weitere positive Ionenschicht zu gelangen, studiert. Wegen weiterer Einzelheiten dieser sehr direkten und anwendungsfähigen Methode muß die Originalabhandlung eingesehen werden.

Digitized by Google

XXI. Untersuchungstechnik

Es ist hier unmöglich, auf die Einzelheiten der Untersuchungstechnik einzugehen, welche Spektroskopie, Gasreinigung, Herstellung eines guten Vakuums, Elektrometerbehandlung usw. zum Gegenstand haben. Es gibt indessen eine Anzahl technischer Kunstgriffe, die gerade bei der Erforschung der Ionisation entwickelt worden sind und die deshalb an dieser Stelle mit Vorteil behandelt werden.

A. Methoden, die Geschwindigkeitsverteilung einzuschränken

Aus den obigen Betrachtungen ersieht man, daß es offenbar vorteilhaft ist, eine Elektronenquelle zu verwenden, deren Geschwindigkeitsbereich sich auf ein Mindestmaß beschränkt, und zwar deshalb, weil es wichtig ist, die Korrektion der Geschwindigkeitsverteilung (und damit deren Unsicherheit) so weit wie möglich einzuschränken und die Anzeichen kritischer Potentiale so deutlich wie möglich zu gestalten. Zu diesem Zwecke sind zwei Methoden entwickelt worden.

1. Elektronenquellen gleichen Potentials. Um den Potentialabfall zu vermeiden, der durch den Heizstrom längs des Drahtes hervorgerufen wird, und der das Potential der Elektronenemissionsstelle unbestimmt läßt, wurde eine Elektronenquelle gleichen Potentials zuerst von Goucher[1]) vorgeschlagen und in verschiedener Form von verschiedenen Forschern angewendet. Goucher benutzte ein Platinschälchen in Form eines Fingerhutes, das mit Barium-, Strontium- oder Calciumoxyd bedeckt war, um die Elektronenemission zu vergrößern und heizte es von innen mittels einer Wolframspirale. Für besondere Zwecke hat man dem Oxydträger noch andere Formen gegeben.

Eine weitere Methode, die in dem Versuchslaboratorium der General-Elektric Company angewendet wird, besteht darin, einen ziemlich kräftigen Glühdraht mittels eines Stromes zu heizen, der von einem Kommutator wechselweise unterbrochen wird. Die Spannung für den Ionisierungsversuch wird nur dann angelegt, wenn der Strom gerade unterbrochen ist. Diese Methode, die Spannung intermittierend anzulegen, ist jedoch nicht zweckmäßig, wenn stufenweise Ionisation vorhanden ist.

Hertz hat eine sehr geistreiche Methode benutzt, indem er einen schmalen Streifen von metallischem Barium durch Verdampfen im Vakuum auf eine Platinfolie niederschlug, wobei die Folienenden durch Glimmerstreifen vor dem Bariumdampf geschützt waren. Dieser Bariumüberzug wurde darauf in Berührung mit der Luft oxydiert. Wird nun die Platinfolie durch einen senkrecht zu dem BaO-Streifen fließenden Strom erhitzt, so stellt dieser Streifen eine Elektronenquelle gleichen Potentials dar.

[1]) Goucher, Phys. Rev., 8, 561 (1916).

Digitized by Google

In Princeton hat man in genügender Annäherung eine Elektronenquelle gleichen Potentials dadurch hergestellt, daß man ein kurzes Drahtstück mit einer kurzen Spirale von zwei oder drei Windungen in der Mitte zwischen die stützenden Stromzuführungen einklemmte. Die Drahtspirale wird viel heißer als der übrige Draht und stellt deshalb eine Elektronenquelle gleichen Potentials dar, weil ihr praktisch die Gesamtemission zukommt. Gewöhnlich — selbst bei Wolfram — kann man sich eine Spirale in der Weise herstellen, daß man einen dünnen Draht um einen anderen von demselben Durchmesser aufwickelt, der dann vorsichtig herausgezogen wird. In ähnlicher Weise erhält man eine Elektronenquelle von annähernd gleichem Potential durch Verwendung eines Drahtes oder einer Folie als Glühkathode, deren Querschnitt in der Mitte verringert ist, so daß dieser Teil wesentlich heißer als die Enden wird. Ein Wolframdraht hat im allgemeinen einen Spannungsabfall von ungefähr 1,25 Volt längs der kälteren Enden in der Nähe der Zuführungen, von denen keine merkliche Elektronenemission ausgeht. Man ist deshalb berechtigt, 1,25 Volt von dem beobachteten Potential abzuziehen, wenn man die Spannungsänderung längs des Elektronen emittierenden Drahtstückes berücksichtigt.

2. Elektronenquellen niederer Temperatur und Drahtmaterial. Die mittlere Anfangsgeschwindigkeit der emittierten Elektronen ist proportional der Temperatur der Glühkathode. Je niedriger also die Temperatur ist, um so einheitlicher sind die Geschwindigkeiten der Elektronen. Um große Elektronenströme bei niederen Temperaturen zu erhalten, ist es notwendig, eine Elektronenquelle geringer Austrittsarbeit anzuwenden. Die Auswahl der Kathode muß aber außerdem unter Berücksichtigung ihrer Konstanz und im Hinblick auf die Abwesenheit chemischer Einwirkung zwischen ihr und dem zu untersuchenden Gase erfolgen. Die besonderen Eigenschaften verschiedener Drähte werden im folgenden besprochen:

Platin. Die hohe Austrittsarbeit von $5{,}2 \pm 0{,}3$ Volt[1]) läßt es als Elektronenquelle wenig geeignet erscheinen. Seine chemische Widerstandsfähigkeit indessen gestattet, dieses Metall in einigen Gasen — wie Sauerstoff, Halogene usw. — zu verwenden, die anderes Drahtmaterial zerstören würden.

Wolfram. Wegen seines hohen Schmelzpunktes vermögen Wolframdrähte einen größeren Glühelektronenstrom zu liefern als die anderen Substanzen, obwohl die Austrittsarbeit von 4,53 Volt ziemlich hoch ist. Es wird zwar stark von Wasserdampf angegriffen, widersteht jedoch einige

[1]) Dieser und die folgenden Werte sind Richardsons „Emission of Elektricity from Hot Bodies", ferner den Arbeiten von Dushman, Phys. Rev., 21, 623 (1923) und von Davisson und Germer, Phys. Rev., 21, 208 (1923) entnommen.

Digitized by Google

Zeit der Einwirkung von Sauerstoff, Jod und Chlorwasserstoff, wenn diese Substanzen sehr trocken sind. Es kann in Glasapparaturen nur dann verwendet werden, wenn diese durch gründliches Erhitzen von absorbiertem Wasserdampf befreit worden sind.

Molybdän. Es verhält sich sehr ähnlich dem Wolfram. Wegen seiner niedrigeren Austrittsarbeit von 4,31 Volt ergibt es eine bei derselben Temperatur größere Elektronenemission als Wolfram, obgleich der niedrigere Schmelzpunkt von Molybdän die Höchstemission auf einen geringeren Wert herabsetzt. Da es bei niedriger Temperatur dieselbe Emission wie Wolfram bei höherer ergibt, ist es in Sauerstoff und anderen Gasen wegen der verminderten chemischen Einwirkung besser zu gebrauchen.

Mit Oxyd bedecktes Platin. Dies ist eine sehr bequeme Elektronenquelle von niederer Temperatur. Die gewöhnlich benutzten Oxyde BaO, SrO, CaO haben Austrittsarbeiten von 1,7 bis 3,6 Volt, je nach Natur und Behandlung. Sie haften an Platin besser als an härteren Metallen. Ein bequemer Weg, Platin mit ihnen zu überziehen, besteht darin, letzteres, während es erhitzt wird, mit dem Ende einer Siegellackstange zu betupfen; die organischen Bestandteile verbrennen und hinterlassen einen Rückstand in der Hauptsache von CaO. Diese Quelle ist nicht so konstant, wie man wünschen möchte und ziemlich flüchtig, so daß es allmählich abdampft, wenn man große Ströme entnehmen will.

Ein Gemisch von Bariumoxyd und Strontiumoxyd ist, was die Dauerhaftigkeit anbelangt, dem Calciumoxyd überlegen. Diese Mischung kann in der Weise aufgetragen werden, daß man den Draht wechselweise in die gesättigten Lösungen der Nitrate eintaucht und erhitzt, um die anhaftenden Nitrate in die Oxyde überzuführen. Eine bessere Methode besteht darin, die Karbonate in geschmolzenem Paraffin umzuschütteln und in Stangen erstarren zu lassen. Dann fährt man mit diesen Stangen über den erhitzten Platinstreifen, der sie zum Schmelzen bringt und einen Teil der Substanz festhält. Das Paraffin verbrennt und die Karbonate zersetzen sich, wobei sie einen festen Oxydüberzug auf der Folie zurücklassen. Die Folie wird besonders ergiebig, wenn ihr für kurze Zeit vor Beginn der eigentlichen Messung ein ziemlich großer Strom entnommen wird. Auch Bombardement mittels positiver Ionen soll das Emissionsvermögen erhöhen. Auf diese Weise kann eine beträchtliche Emission schon bei Rotglut erhalten werden.

In Gasen, die chemisch mit dem heißen Oxyd reagieren würden, wie Chlorwasserstoff, kann das Oxyd manchmal durch eine Verbindung dieses Gases mit einem Erdalkalimetall ersetzt werden.

Eine Zusammenstellung der von der Western Elektric Company über die Behandlung oxydbedeckter Drähte ausgearbeiteten Verfahren ist von Arnold[1]) gegeben worden.

[1]) Arnold, Phys. Rev., 18, 70 (1920).

Digitized by Google

Thorierte Drähte. Wolframdrähte, die mit einem Thoriumsalz imprägniert sind, verdanken ihre niedrige Austrittsarbeit einem Oberflächenbelag von Thoriumatomen, die von innen nach der Oberfläche des Drahtes diffundieren, so daß man eher von einer Thorium-, als von einer Wolframoberfläche sprechen kann. Thorium hat eine Austrittsarbeit von nur 2,94 Volt und eignet sich deshalb sehr gut als homogene Elektronenquelle. Die Theorie und Behandlung solcher Oberflächen ist von Langmuir[1]) im einzelnen beschrieben worden. Der Aktivierungsprozeß geht in der Weise vor sich, daß man den Draht einige wenige Sekunden auf ungefähr 2700° abs. und darauf etwas längere Zeit auf ungefähr 2000° abs. erhitzt; hierdurch wird der Draht gebrauchsfähig für Temperaturen unterhalb von ungefähr 1900° abs. Zwei Vorsichtsmaßnahmen müssen bei Verwendung solcher Drähte im Auge behalten werden. Bei zeitweiser Überhitzung vermag das Thorium von der Oberfläche abzudestillieren, wodurch letztere unwirksam wird. Bombardement mit positiven Ionen, insbesondere mit schweren, hat denselben Einfluß, wenn die Spannung genügend hoch ist. Die obere Grenze der unschädlichen Spannung variiert mit dem Gas und beträgt etwa 600 Volt in Wasserstoff und 50 Volt in Argon, Caesium, Quecksilber und Neon[2]).

Mit Caesium bedeckte Drähte. Diese sind ebenfalls von Langmuir und Kingdon[3]) beschrieben worden. Sie werden in einer Zelle erhalten, in der sich ein elektronegativer Draht wie Platin oder Wolfram und ein wenig metallisches Caesium befinden. Selbst bei Zimmertemperatur ist der Dampfdruck des Caesiums genügend hoch, um den Draht mit einem Caesiumüberzug zu versehen, das die niedrigste Austrittsarbeit aller bisher bekannten Substanzen besitzt, nämlich 1,34 Volt. Eine beträchtliche Emission erhält man schon unterhalb von 800°, bei welcher Temperatur das Caesium von dem Drahte abdestilliert. Weder mit Caesium, noch mit Thorium bedeckte Drähte sind bisher bei der Messung kritischer Potentiale benutzt worden. Innerhalb des Spannungsbereiches, in dem sie dem Bombardement der positiven Ionen standhalten und in Gasen, mit denen sie nicht reagieren, dürfte sich ihre Verwendung als sehr vorteilhaft erweisen.

B. Elektroden

Bezüglich des Elektrodenmaterials besteht eine große Auswahlmöglichkeit; gewisse Metalle haben sich allerdings als besonders günstig erwiesen. Kupfer, Messing und Aluminium werden gewöhnlich nicht verwendet, weil sie sich mit Quecksilberdampf leicht amalgamieren, so daß langes, fortgesetztes Erhitzen erforderlich ist, um sie hiervon zu befreien. Quecksilberdampf

[1]) Langmuir, Phys. Rev., 22, 357 (1923).
[2]) Kingdon und Langmuir, Phys. Rev., 21, 148 (1922).
[3]) Langmuir und Kingdon, Phys. Rev., 22, 381 (1923).

Digitized by Google

wird so leicht ionisiert, daß die kleinsten Mengen schon gefährlich sind. Nickel, Platin, Wolfram und Molybdän scheinen am meisten benutzt zu werden, da sie durch Erhitzen leicht von absorbierten Gasen befreit werden können und bequem zu behandeln sind.

Lötungen sind nach Möglichkeit zu vermeiden. Platinteile können geschweißt werden, indem man sie in Form von Folie oder Gaze auf ein Stück Kohle[1]) legt, die beiden zu vereinigenden Teile mit einer gewöhnlichen Gebläseflamme erhitzt und mittels eines leichten Hammerschlages zusammenbringt. Die Metalle können auch „punktgeschweißt" werden, indem man die zu vereinigenden Stellen zwischen die sauberen zugespitzten Enden zweier Kupferstangen legt und einen kurz andauernden starken Strom eines Niedertransformators hindurchschickt. Auch im Lichtbogen können Metalle geschweißt werden, indem man die zu vereinigenden Teile unter eine halboffene Glocke bringt, durch die Wasserstoff strömt (um Oxydation zu vermeiden) und einen Lichtbogen an der betreffenden Stelle übergehen läßt; dabei benutzt man die Metallteile als Anode und einen zugespitzten Kohle- oder Graphitstab als Kathode. Diese Methode ist anwendbar, um Nickel oder Molybdän an Wolfram anzuschweißen, außerdem kann man kräftige Nickelzuführungen an in Glas eingeschmolzene Wolframzuführungen anschweißen. Um die Teile bei der Lichtbogenschweißung zu halten, und den elektrischen Kontakt zu vermitteln, ist es bequem, einen dünnen Kupferstab zu verwenden, der mit justierbaren metallischen Gleitklemmen versehen ist. Die genaue Handhabung hängt in jedem Falle von den jeweiligen Umständen ab.

C. Das Ausheizen von Glas- und Metallteilen

Die Notwendigkeit, Glas- und Metallteile einer vorherigen Hitzebehandlung zu unterziehen, ist hinreichend bekannt. Man muß dabei eine höhere Temperatur als die späterhin während des Experimentierens zu erreichende anwenden und die abgegebenen Gase abpumpen. Es ist nicht so allgemein bekannt, daß man ein besonders gutes Vakuum erhält, wenn das Glas zunächst längere Zeit auf ungefähr 550° C und dann auf etwa 450° C erhitzt wird. Die erste Temperatur ist notwendig, um das Wasser aus dem Glase auszutreiben und die letztere, um es von seiner Oberfläche zu entfernen.

Metallteile werden häufig durch Glühelektronenbombardement erhitzt und manchmal auch durch in ihnen induzierte Wirbelströme, die ein hochfrequenter Strom erzeugt, welcher eine rings um den Apparat gelegte

[1]) An Stelle von Kohle als Unterlage empfiehlt d. Ü. Asbestpappe zu verwenden, da Kohlenstoff Platin brüchig macht; bei nicht allzu starken Blechen kann man mit Vorteil eine kleine Wasserstofflamme benutzen.

Digitized by Google

Spule niederen Widerstandes durchfließt. Häufig werden durch solche Behandlung große Mengen von Kohlenoxyd oder Wasserstoff ausgetrieben.

D. Glas-Kupfer-Verbindungen

Es ist oft wünschenswert, kräftigere Stromzuführungen als es bei Einschmelzstellen möglich ist, durch das Glas hindurchzuführen. Zu diesem Zwecke und zur Herstellung von Übergängen zwischen schwer- und leichtschmelzbarem Glas sind Glas-Kupfer-Verbindungen vorteilhaft und leicht herzustellen. Eine Methode ist die folgende:

Einem Stück Kupferrohr (Fig. 20a) wird auf der Drehbank die Form ABC gegeben; der Teil BC wird zu einem konischen scharfen Rande abgedreht und leicht mittels eines Dornes aufgebördelt. Das Glasrohr wird

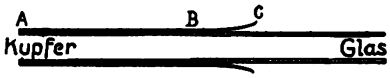


Fig. 20a
Schema zur Veranschaulichung der Verbindung eines Kupfer- und eines Glasrohres

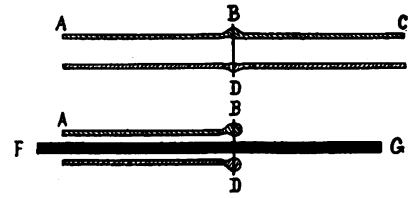


Fig. 20b
Schematische Zeichnung zur Darstellung der Methode, eine Kupferfolie an dem Ende einer Glasröhre einzuschmelzen oder einen Metallstab durch eine solche Kupferglaseinschmelzung einzuführen

bis zu dem dicken Ende bei B eingepaßt und das Ende A verstopft (z. B. mit einem Asbestpfropfen) und die Gebläseflamme gegen B gerichtet, bis das Glas am Kupfer anhaftet. Darauf wird die Flamme dem Ende C genähert und das Glas nach dem Kupfer zu ausgeblasen, bis es sauber an C haftet, worauf die Einschmelzung vollzogen ist.

Diese Einschmelzung wird trotz der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Kupfer aus zweierlei Gründen ermöglicht: 1. Wegen der Löslichkeit von Kupferoxyd in geschmolzenem Glas, die ein gutes Anhaften sichert und 2. durch den Umstand, daß die Nachgiebigkeit des dünnen Kupfers größer als die des Glases ist, so daß das Kupfer mechanisch gezwungen wird, der Ausdehnung des Glases zu folgen, ohne daß dieses springt. Um das Springen zu vermeiden, ist es offenbar wichtig,

Digitized by Google

das Kupferrohr besonders in der Nähe der Einschmelzung möglichst dünn zu halten. Das Ende BC kann zu diesem Zwecke durch Eintauchen in Salpetersäure stärker verjüngt werden, als es auf der Drehbank möglich wäre.

Da entweder schwer- oder leichtschmelzbares Glas benutzt werden kann, vermag man ein mit zwei dünnwandigen Enden versehenes Kupferrohr als Verbindungsstück zwischen den beiden Glasarten zu verwenden.

Eine zweite, vielleicht noch einfachere Methode, die darin besteht, zwei Glasrohre an eine dünne Kupferplatte BD anzuschmelzen, ist schematisch in Fig. 20b dargestellt. Nachdem die beiden Glasrohre an der Kupferplatte befestigt sind, wird das eine ausgeblasen und dicht an der Folie abgetrennt, wobei ein Glasring zurückbleibt. Durch ein in die Kupferplatte vorher gebohrtes Loch steckt man nun einen Kupferstab FG und lötet ihn an, während das Glas noch heiß ist; er kann dann zur Stromzuführung benutzt werden.

Weitere Auskunft über solche Einschmelzungen findet man in einem Artikel von Houskeeper[1]).

[1]) Houskeeper, Journ. Am. Inst. Elek. Eng., **42**, 1 (1923).

Digitized by Google

Zweiter Teil

Kritische Potentiale und ihre Deutung

Von F. L. Mohler

Einleitung

Die Ergebnisse kritischer Potentialmessungen lassen sich bis auf wenige Ausnahmen in die folgenden zusammenfassenden Gruppen einordnen (siehe den ersten Teil):

1. Ionisierungspotentiale (gemessen nach den Abänderungen der Lenardschen Methode oder nach den Gesamtstrommethoden).

2. Anregungspotentiale (gemessen mittels des lichtelektrischen Effektes der von dem angeregten Atom oder Molekül ausgesandten Strahlung oder nach spektroskopischen Methoden).

3. Potentiale unelastischer Stöße (gemessen nach den Teilstrommethoden).

Die Vorgänge bei Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen sind die folgenden:

a) Die Bewegungsrichtung des Elektrons wird ohne Verlust von kinetischer Energie geändert. Dieser Prozeß ist nicht an ein kritisches Potential gebunden.

b) Ionisierung des Atoms; die hierzu nötigen Ionisierungspotentiale können nach 1 und 2 gemessen werden, da die Wiedervereinigung des Ions mit einem Elektron Anlaß zur Aussendung von Strahlung gibt.

c) Den Atomen wird Energie zugeführt, ohne daß Ionisation eintritt. Sie befinden sich dann im „angeregten Zustande" der in zweierlei Form auftritt, nämlich erstens als Zustand aus dem das Atom spontan unter Abgabe von Strahlung in den Normalzustand übergeht (manchmal als Resonanzzustand bezeichnet), und zweitens als „metastabiler Zustand", bei dem eine Abgabe von Strahlung ohne die Einwirkung äußerer Störungen — wie z. B. atomarer Zusammenstöße — nicht erfolgt. Die erste und manchmal auch die zweite Art der Anregung kann durch Messung der unter 2 zusammengefaßten Erscheinungen beobachtet werden. Beide Anregungsarten vermag man nach den Methoden der Gruppe 3 zu messen, während Ionisierungspotentiale im allgemeinen nicht nach den Teilstrommethoden ermittelt werden können.

Digitized by Google

Bei der Deutung der Ergebnisse ist es wesentlich, zwischen den Vorgängen zu unterscheiden, die durch Elektronenstöße gegen normale Atome zustande kommen, und solchen, die stufenweise erfolgen, d. h. Zusammenstöße mit Ionen und angeregten Atomen. Diese Unterscheidung gestaltet sich besonders schwierig bei kritischen Potentialen oberhalb des ersten Ionisierungspotentials. Elektronenzusammenstöße mit mehratomigen Molekülen bedingen noch andere Erscheinungen, die im Abschnitt V besprochen werden sollen. Die folgenden Bemerkungen beschränken sich auf Atome.

Ein Atom der Ordnungszahl Z enthält Z Elektronen, von denen jedes sich auf einer durch gewisse Quantenbedingungen bestimmten Bahn bewegt. Zunächst werden wir uns nicht um die Form und die relative Lage dieser Bahnen zueinander kümmern, sondern uns mit der Tatsache begnügen, daß die zur Abtrennung eines Elektrons erforderliche Arbeit (wobei ein einfach geladenes Ion zurückbleibt) das Energieniveau des Elektrons in dem normalen Atome definiert. (Im allgemeinen gehört zu jedem Niveau eine Gruppe von Elektronen. Diese Arbeit ist gleichwertig mit der kinetischen Energie, die ein stoßendes Elektron besitzen muß, um das Atom zu ionisieren. „Röntgenstrahlen — Energiediagramme" sind geradezu Übersichtspläne dieser Energieniveaus bzw. der Ionisierungspotentiale eines normalen Atoms. Die Zahl der Ionisierungsspannungen variiert von einer bei Wasserstoff und Helium bis zu fünfundzwanzig bei Radium, und die Werte umfassen einen Bereich von weniger als 4 Volt bis zu 115000 Volt für die höchsten Niveaus im Uran. In ähnlicher Weise ist es möglich, Energieniveaus von einfach, doppelt usw. geladenen Ionen anzugeben, allerdings sind nur verhältnismäßig wenige dieser Niveaus bekannt.

Außer den Energieniveaus der normalen Atome und Ionen haben wir die Energien der verschiedenen angeregten Zustände zu betrachten. Ein angeregter Zustand entsteht, wenn ein Elektron von seinem normalen Niveau auf ein Niveau höherer Energie gehoben wird, d. h. auf eine Bahn außerhalb des normalen Zustandes, auf eine sogenannte labile Bahn. Die Theorie sagt voraus, daß jedem normalen Niveau ein System von labilen Bahnen entspricht, woraus sich eine große Anzahl möglicher angeregter Zustände ergibt. Tatsächlich sind die möglichen Systeme labiler Bahnen beträchtlich durch die Systeme begrenzt, die mit der Rückkehr eines Elektrons aus der Gruppe niedrigsten Ionisierungspotentials (der Valenzgruppe) verknüpft sind. Ein solches System von Bahnen wird gewöhnlich durch eine zweite Art von Energiediagrammen repräsentiert, bei denen im Gegensatz zu den Röntgenstrahldiagrammen die Energien der möglichen Bahnen eines Elektrons in dem ungeladenen Atom relativ zu der Energie des Systems ausgedrückt werden, dessen Elektron bis in die Unendlichkeit entfernt worden ist. Die in dem Diagramm dargestellten Energien sind also

Digitized by Google

negativ und das Niveau vom höchsten Zahlenwert ergibt den Normalzustand des Atoms. Sein numerischer Wert ist proportional dem niedrigsten Ionisierungspotential. Die bekannten Systeme ungeladener Atome besitzen normale Niveaus, die zwischen 4 und 25 Volt liegen, während fast alle angeregten Zustände sich vom Ionisierungszustande um weniger als 6 Volt unterscheiden. Auf dieselbe Weise können wir die labilen Niveaus eines Ions der Ladung x durch Energien relativ zu der Energie eines Ions der Ladung $x + 1$ darstellen.

Energiediagramme werden im folgenden durch horizontale, parallel verlaufende Linien wiedergegeben, welche die Energieniveaus darstellen, wobei die Nullinie sich oben und das Normalniveau sich unten befindet. Vertikale Linien geben die Übergänge zwischen den Zuständen an, und Pfeile deuten auf die Übergangsrichtung hin. Wegen der negativen Werte der Energieniveaus zeigen aufwärts gerichtete Pfeile Übergänge an, bei denen das Atom Energie gewinnt, während abwärts gerichtete einen Energieverlust andeuten. In unseren Diagrammen geben also aufwärts gerichtete Pfeile Anregung durch Elektronenstoß wieder.

Die Quantentheorie des Atombaues identifiziert die Frequenz $\bar{\nu}$ jeder Spektrallinie mit der Energiedifferenz zweier Atomzustände W_2 und W_1 vermittels der Beziehung

$$h \cdot \bar{\nu} = W_2 - W_1$$

Die Linienfrequenzen der sogenannten Bogenspektren sind mit dem labilen Bahnsystem des neutralen Atoms verknüpft. Lassen sich diese Spektren in Serien auflösen, so wird jede Linienfrequenz durch die Differenz zweier Serienterme wiedergegeben, und diese Terme sind mit den Energiezuständen der obigen Beziehung und mit den Energieniveaus unserer Diagramme gleichzusetzen. Das erste Problem bei der Deutung kritischer Potentiale besteht darin, Ionisierungspotentiale mit den Serientermen und Anregungspotentiale mit den Differenzen dieser Terme zu verbinden. Dabei werden die folgenden numerischen Beziehungen zwischen λ (Wellenlänge), V (Potential) und ν (Wellenzahl) verwendet[1]):

$$V\,(\text{Volt}) = \frac{12\,344}{\lambda\,(\text{Å})}$$

$$V\,(\text{Volt}) = 1{,}2344 \cdot 10^{-4}\ \nu\ (\text{cm}^{-1})$$

$$\nu = \frac{1}{\lambda\,(\text{cm})}$$

Spektrallinien werden durch Differenzen der Energieniveaus bestimmt, wobei jedoch nicht alle Differenzen beobachtete Linien darstellen. Diese

[1]) Wie in spektroskopischen Tabellen üblich, wollen wir ν immer für die Wellenzahl verwenden, die sich aus der Wellenlänge im Vakuum berechnet, während λ die Wellenlänge in Luft oder im Vakuum bedeutet, so wie sie beobachtet wird. Das Symbol $\bar{\nu}$ wird für die Frequenz benutzt.

Digitized by Google

Beschränkung der Anregungsprozesse wird durch theoretisch abgeleitete Auswahlprinzipien wiedergegeben, die sowohl auf den mit Lichtemission verbundenen Fall eines Elektrons sowie auf den von Lichtabsorption begleiteten Hub eines Elektrons auf ein höheres Niveau anwendbar sind. Das Linienabsorptionsspektrum eines normalen Atoms, welches durch die Differenzen zwischen dem Normalniveau und anderen Niveaus gegeben ist, zeigt die möglichen Arten der Anregung durch Einstrahlung an. Absorptionsprozesse werden in unseren Diagrammen nicht besonders angedeutet, aber aus der Umkehrbarkeit des Auswahlprinzips folgt, daß alle Emissionslinien, die auf normalen Niveaus enden, auch Absorptionslinien des normalen Atoms sind. In ähnlicher Weise wird ein angeregtes Atom, das durch ein anderes Niveaudiagramm dargestellt wird, Linien absorbieren, die bei Emission auf dem entsprechenden Niveau enden.

Das Auswahlprinzip ist nicht dazu bestimmt, auf den Anregungsprozeß durch Elektronenstoß angewendet zu werden, und wir finden in der Tat kritische Potentiale, die nicht nur beobachteten Absorptionslinien, sondern auch anderen Differenzen zwischen dem normalen Niveau und labilen Niveaus entsprechen. Bis jetzt ist es sehr wenig wahrscheinlich, daß für den Anregungsprozeß durch Elektronenstoß ein einschränkendes Prinzip überhaupt existiert.

Die Unvollkommenheit der experimentellen Methoden nötigt zu einer offenbar nicht ganz logischen Anordnung des Stoffes. Der erste Abschnitt stellt die Beziehung zwischen den niedrigeren kritischen Potentialen und den Bogenspektren dar. Ein Abschnitt über Erscheinungen mehrfacher Anregung geht dem Abschnitt voran, der die höheren kritischen Potentiale der Gase behandelt. Diese drei Abschnitte enthalten sowohl Potentiale von Ionen, als auch von normalen Atomen. Die Deutung der letzteren wird im vierten Abschnitt weitergeführt in Verbindung mit den Ergebnissen über kritische Potentiale von festen Körpern. Hier wird ein Versuch unternommen, alle Normalniveaus zu den Röntgenspektren und zum Bohrschen Schema in Beziehung zu setzen, indem die Quantenzahlen der Niveaus einzeln angegeben werden. Der letzte Abschnitt behandelt die experimentellen Ergebnisse bei mehratomigen Gasen.

I. Potentiale von Atomen und Bogenspektren

Wasserstoff

Das einzige Elektron des Wasserstoffs ist normalerweise auf einem Energieniveau, das durch die Rydbergsche Zahl[1]) $N_H = 109678\ cm^{-1}$

[1]) Die Rydbergsche Zahl ist eine bequeme Einheit der Atomenergie oder Frequenz. $N_\infty = 109\,737$ ist als Konstante allgemeiner Gültigkeit an sich vorzuziehen, doch ist die Differenz zwischen N_H und N_∞ für unsere Zwecke zu vernachlässigen.

Digitized by Google

gegeben ist, entsprechend einem Ionisierungspotential von 13,54 Volt. Den Linien der Lymanserie, die durch die Gleichung

$$\nu = N_H \left(1 - \frac{1}{n^2}\right); \; n = 2 \; . \; . \; . \; 8$$

gegeben wird, entsprechen Resonanzpotentiale. Tabelle 1 und das Energiediagramm Fig. 1 zeigen die vorhergesagten Anregungszustände. In diesem Falle sind alle Anregungspotentiale Resonanzpotentiale.

Tabelle 1

Kritische Potentiale von atomarem Wasserstoff, berechnet aus spektroskopischen Daten [a]):

	Lyman-Serie		Anregungspotentiale	Energiedifferenzen bzw. entsprechende Linien in anderen Serien
n	λ	ν	Volt	
2	1215,7	82 258	10,154	—
3	1025,7	97 491	12,034	Erste Linie der Balmerserie
4	972,5	102 823	12,692	Zweite Linie der Balmerserie, Erste Linie der Paschenserie
5	949,7	105 291	12,997	Dritte Linie der Balmerserie, Zweite Linie der Paschenserie und Erste Linie der Brackettserie
6	937,8	106 631	13,162	—
7	930,8	107 440	13,262	—
∞	911,8	109 678	13,539	Ionisation und Gesamtspektrum

a) Olmstead und Compton haben diese Potentiale gemessen und erhielten die theoretischen Werte innerhalb 0,05 Volt (2).

Die Balmerserie

$$\nu = N_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right); \; n = 3 \; . \; . \; . \; \infty$$

ergibt nur die von dem Atom in einem bequem beobachtbaren Spektralgebiet ausgesandten Linien. Das sekundäre Viellinienspektrum ist molekularen Ursprungs.

Während der atomare Wasserstoff theoretisch das einfachste Atom darstellt, stößt man bei der Messung seiner kritischen Potentiale auf ernste technische Schwierigkeiten, da sie unter Bedingungen ausgeführt werden muß, bei denen das Wasserstoffmolekül dissoziiert wird. Die folgenden Resultate wurden mit thermisch dissoziiertem Wasserstoff in einem weißglühenden Wolframofen oder in der Nachbarschaft eines Gitters aus

Digitized by Google

weißglühendem Drahte erhalten. Duffendack (1)[1]) zeigte, daß bei nahezu vollständiger Dissoziation bei 13,7 Volt Lichtbögen einsetzen, die im Falle hoher Stromdichte schon bei 10,0 Volt auftreten. Der Einfluß der Stromdichte wird im Abschnitt II besprochen. Das sichtbare Spektrum dieses Lichtbogens zeigt nur die Balmerlinien ohne Vielliniensspektrum. Weitere Messungen von Anregung und Ionisation haben Olmstead und Compton (2) ausgeführt [Erster Teil, Fig. 14 (c)], die in ihrer letzten

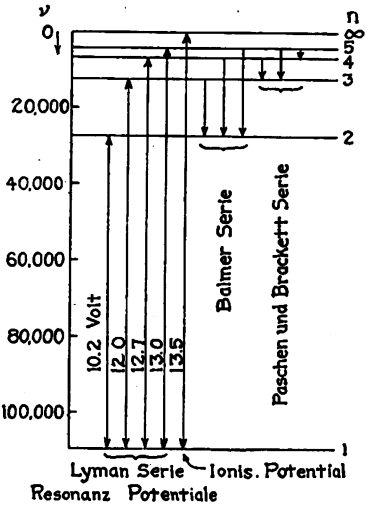


Fig. 1
Energiediagramm der Anregungszustände des Wasserstoffatoms

Arbeit sechs Resonanzpotentiale und die Ionisierungsspannung mit einer Genauigkeit von 0,05 Volt ermittelten. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist augenscheinlich vollständig.

Metalle der ersten Gruppe

Die Bogenspektren dieser Elemente bestehen aus Dublettserien. Die Hauptserie wird vom normalen Dampf absorbiert und die Grenze 1 s dieser Serie ist der höchste Term des Systems. Die Elemente der ersten Gruppe sind einwertig und die Terme ihrer Bogenspektren ergeben die möglichen Energieniveaus des Valenzelektrons.

Messungen kritischer Potentiale sind für sechs dieser Elemente nach der Gesamt- und der Teilstrommethode (3, 4, 5, 6) ausgeführt worden. Die in Tabelle 2 wiedergegebenen Resultate zeigen, daß die ersten Resonanzpotentiale (außer beim Silber) den Frequenzen der ersten Linien der Haupt-

[1]) Die in Klammern gesetzten Zahlen bedeuten die Nummern der betreffenden Arbeiten im Literaturverzeichnis am Ende der Abhandlung. (D. Ü.)

Digitized by Google

Tabelle 2

Kritische Potentiale und dazugehörige Serienterme

1. Gruppe

Element und Ordnungszahl	1 s ν in cm^{-1}	Ionisierungspotential		1 s—2p$_{1,2}$		Resonanzpotential	
		ber.	beob.	ν in cm^{-1}	λ Å	ber.	beob.
Li 3	43 486	5,368	—	14 904	6707,9	1,840	—
Na[e]) 11	41 449	5,116	5,13[a])	16 973 16 956	5890,0 5895,9	2,095 2,093	2,12[a])
K[e]) 19	35 006	4,321	4,1[a])	13 043 12 985	7664,9 7699,0	1,610 1,603	1,55[a])
Cu 29	62 308	7,691	7,8[c])	30 784 30 535	3247,6 3274,0	3,800 3,769	—
Rb 37	33 689	4,159	4,1[b])	12 817 12 579	7800,3 7947,6	1,582 1,553	1,6[b])
Ag 47	61 096	7,542	6,0[c])	30 473 29 552	3280,7 3382,9	3,762 3,648	3,1[c])
Cs 55	31 405	3,877	3,9[b])	11 732 11 178	8521,1 8943,5	1,448 1,380	1,48[b])
Au 79	74 510[d])	9,198	—	41 185[d]) 37 369	2428,1 2676,1	5,084 4,613	—

[a]) Tate und Foote (3).

[b]) Foote, Rognley und Mohler (4).

[c]) Shenstone (5).

[d]) Thorsen (7).

[e]) Campetti (6) nach der Gesamt- und Teilstrommethode beobachtete Werte für: Natrium Resonanz bei 2,13; Ionisierung bei 5,18 Volt.
Kalium Resonanz bei 1,55; Ionisierung bei 4,41 Volt.

serien proportional sind und die Ionisierungspotentiale durch die Grenzen dieser Serien bestimmt werden. Wir schließen ferner daraus, daß 1s das Normalniveau des Valenzelektrons darstellt. Es ist sicher anzunehmen, daß das beobachtete Resonanzpotential dem unaufgelösten Effekt zweier Potentiale entspricht, die durch die beiden Linien $1s - 2p_1$ und $1s - 2p_2$ bestimmt sind. Shenstone hat nur eine kurze Notiz über Messungen an, Kupfer und Silber veröffentlicht. Wegen des hohen Schmelzpunktes dieser beiden Metalle treten beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten auf, und es ist zweifelhaft, ob auf die augenscheinliche Unstimmigkeit im Falle des Silbers großes Gewicht zu legen ist. Eine mögliche Erklärung des an Silber beobachteten Ionisierungspotentials wird in Abschnitt IV zu geben versucht.

Digitized by Google

Die spektroskopische Beobachtung der Entladungen bei niederer Spannung in Natrium- (8,9), Kalium- (10) und Caesiumdämpfen (11) ergibt Werte, die mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Beziehungen übereinstimmen. Bei dem Resonanzpotential erscheinen jedesmal nur die Linien $1s - 2p_{1,2}$ und bei dem Ionisierungspotential wird das vollständige Bogenspektrum angeregt[1]). Die Theorie sagt voraus, daß zwischen dem ersten Resonanz- und dem Ionisierungspotential noch andere Anregungspotentiale vorhanden sein müssen, denen eine Reihe von Energiedifferenzen in dem Bogenspektrum entsprechen würden. Eine sorgfältige Sichtung der an Caesium erhaltenen Resultate ließ jedoch jede Andeutung solcher Stufen vermissen. Caesium ist indessen ein für diesen Zweck ungeeignetes Element, da seine Potentiale sehr dicht beieinander liegen. Unveröffentlichte Messungen von R. C. Williamson zeigen in der Tat, daß Kalium solche durch die Theorie vorausgesagte Zwischen-Anregungspotentiale besitzt. Fig. 2 gibt das Energiediagramm der Bogenterme des Caesiums (das typisch für jedes Alkalimetall ist) wieder, in dem einige dieser unbeobachteten Stufen eingetragen sind. Die Spektren der rechten Untergruppe sind nicht vollständig eingeteilt, aber sie enthalten offensichtlich einige bei den Alkalien nicht aufgefundene Serien.

Die Identifizierung des 1s-Terms mit dem Normalniveau wird experimentell dadurch gesichert, daß Licht von einer Frequenz, die größer als 1s ist, den Dampf ionisiert (13, 14). Beim festen Körper hat die rote Grenze (lichtelektrisch) im Gegensatz zum Dampfe keine offensichtliche Beziehung zum Energiediagramm. Die lichtelektrische Ionisation des Atoms macht das Vorhandensein eines Gebietes kontinuierlicher Absorption, das sich von 1s an über kürzere Wellen erstreckt (15), verständlich.

Zweite Gruppe

Die Bogenspektren der Metalle der zweiten Gruppe enthalten jedes kompliziertere Systeme von Linien, die sich einordnen lassen in Serien einfacher Linien und in Serien von Tripletts und Kombinationslinien; letztere ergeben sich aus den Differenzen zwischen den Triplett- und Einfachlinientermen. Der höchste Term ist die Grenze der Hauptserie einfacher Linien 1 S. Linien dieser Serie sind Absorptionslinien ebenso wie auch die Kombinationslinie $1\,S - 2p_2$. Die Elemente der zweiten Gruppe sind zweiwertig und man nimmt an, daß die beiden Valenzelektronen sich im

[1]) Wood und Okano (8) und später Hebb (12) geben Werte an, welche so gedeutet worden sind, als ob die Linien bei ihren Versuchen schon unterhalb des theoretischen Potentials zum Vorschein kämen. Ihre Ergebnisse können jedoch durch Meßfehler bei Berücksichtigung der Korrektion der Geschwindigkeitsverteilung oder vielleicht auch durch die in Abschnitt II angestellten Betrachtungen erklärt werden.

Digitized by Google

normalen Zustande auf Bahnen gleicher Energie bewegen und daß dieses Seriensystem den labilen Bahnen jedes dieser beiden Elektronen entspricht.

Messungen kritischer Potentiale sind an fünf Metallen dieser Gruppe ausgeführt worden, von denen Quecksilber wegen seines niedrigen Schmelz-

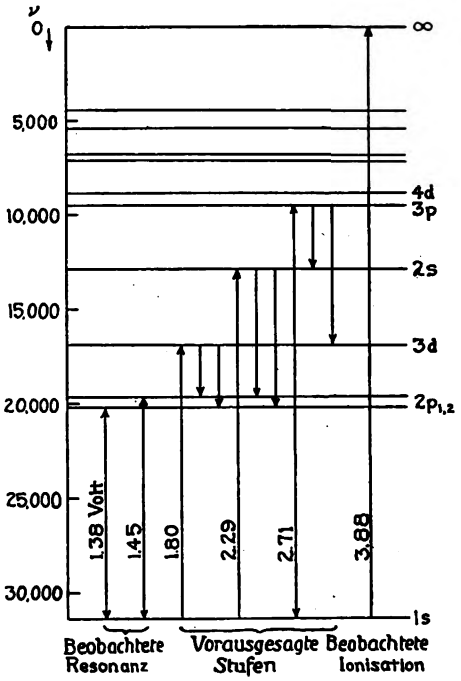


Fig. 2

Energiediagramm des Bogenspektrums von Caesium mit einigen unbeobachteten Anregungsstufen. Die mit Pfeilen an beiden Enden versehenen Linien deuten Resonanz an, während die Abwesenheit eines Pfeiles am unteren Ende angibt, daß der Strahlungsprozeß nach dem Auswahlprinzip nicht möglich ist. Unterhalb der ∞-Linie ist in Wirklichkeit eine unendliche Anzahl von Energieniveaus vorhanden

punktes gründlicher und sorgfältiger als irgendein anderes Metall studiert wurde.

Franck und Hertz (16) zeigten 1914, daß Elektronen im Quecksilberdampf bei ganzzahligen Vielfachen von 4,9 Volt (siehe den ersten Teil, Abschn. I und Fig. 2b), unelastische Zusammenstöße erleiden, und daß bei diesem Potential ausschließlich die Linie $1\,S - 2p_2$[1]), $\lambda = 2537$ Å er-

[1]) Der Verfasser benutzt die bisher allgemein übliche Termbezeichnung; er bezeichnet also beispielsweise die Linie $\lambda = 2537$ Å mit $1\,S - 2p_2$, während Sommerfeld neuerdings (Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1924) die Bezeichnung $1\,S - 2p_1$ für diese Linie vorschlägt. (D. Ü.)

Digitized by Google

scheint. Man hielt dieses Potential irrtümlicherweise für ein Ionisierungspotential, weil nach der Lenardschen Methode an dieser Stelle ein Stromanstieg einsetzte. McLennan und Henderson (16a) zeigten indessen, daß noch ein zweites höheres Potential existierte, mit dem die Anregung des gesamten Bogenspektrums verbunden war, während Tate (17) 1916 nach der Gesamt- und Teilstrommethode nachwies, daß sowohl Ionisation als auch die Emission des Bogenspektrums bei 10,4 Volt einsetzte, also bei der Spannung, die nach der Quantentheorie dem Grundniveau 1S entsprach. Davis und Goucher (18) bewiesen 1917, daß der nach der

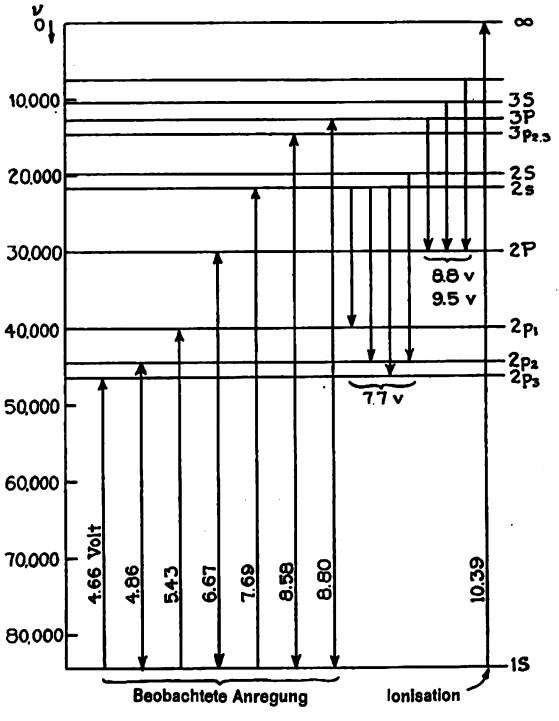


Fig. 3

Energiediagramm der Anregungsstufen im Quecksilberlichtbogen mit einigen der deutlich sichtbaren Linien. Andere Energieniveaus fallen oberhalb 2 S in der Zeichenskala mit den angegebenen Niveaus zusammen

Lenardschen Methode bei 4,9 Volt erhaltene Stromanstieg einen lichtelektrischen Ursprung hatte; sie bestätigten Tates Ergebnisse, was die Ionisation anbelangt, und fanden ein zweites Anregungspotential bei 6,7 Volt, entsprechend der Linie 1S—2P, $\lambda = 1850$ Å. (Siehe den ersten Teil, Abschnitt IV und Fig. 5b.) Ihre Resultate, welche die Möglichkeit der Anregungsmessung und die Notwendigkeit, Ionisation von An-

Digitized by Google

regung zu unterscheiden, erwiesen haben, bedeuten einen Markstein auf diesem Gebiete der Experimentierkunst, denn die meisten der früheren Untersuchungen sind nicht genügend eindeutig, weil bei ihnen diese Unterscheidung nicht getroffen wurde.

Spätere Untersuchungen (19, 20) nach der Teilstrommethode haben dargetan, daß oberhalb von 10 Volt die Zusammenstöße bei Vielfachen und Kombinationen von 6,7 und 4,9 Volt vorherrschen, obgleich der Zusammenstoß bei 6,7 Volt nicht sehr deutlich ist. — Die saubersten und empfindlichsten Messungen der Quecksilberpotentiale stammen von Franck und Einsporn, die sowohl Anregungen, als auch unelastische Zusammenstöße der Untersuchung unterzogen und 18 kritische Potentiale unterhalb von 10,4 Volt unterschieden. (Erster Teil, Abschnitt II und III, Fig. 3b und 4b.) Die meisten Punkte wurden nach beiden Methoden erhalten, aber die Anregungsmessungen waren die empfindlichsten. Drei der Punkte stammen augenscheinlich von Elektronen, die zwei aufeinander folgende unelastische Zusammenstöße ausführten. Die anderen 14 Punkte und die entsprechenden Spektralterme sind in Tabelle 3 aufgeführt. Zwei Werte entsprechen den von Wood und Guthrie (22) beobachteten Absorptionsbanden, die einem unstabilen Quecksilbermolekül zugeschrieben werden können. Eine andere Erklärung des einen dieser Werte geht auf Franck und Einsporn zurück, während fünf Werte nicht zu deuten sind. Die übrigen beobachteten Potentiale können als Differenzen zwischen 1 S und anderen Spektraltermen erklärt werden. Fig. 3 zeigt ihre Lage im Energiediagramm. Diese Differenzen entsprechen nicht nur den beobachteten Emissionslinien $1S - mP_2$ und 1S — mP, sondern fast jedem möglichen Energieunterschiede, der nach elektrischen Methoden erschlossen werden kann. Die einzige Ausnahme bildet augenscheinlich der Übergang $1S - 2S$, der nicht beobachtet worden ist.

Es ist zu betonen, daß alle Anregungspotentiale aus der Strahlung beobachtet sind, ob sie nun metastabilen Zuständen entsprechen oder nicht. Aus den Experimenten (35) folgt anderseits, daß angeregte Atome ihre Anregungsenergie bei einem Zusammenstoß mit einem anderen Atom dazu verwenden können, einen zweiten angeregten Zustand von gleicher oder geringerer oder selbst von etwas höherer Energie zu schaffen auf Kosten der kinetischen Translationsenergie des stoßenden Atoms. Wie vorauszusehen ist, wird die Anregung von $2p_1$ oder $2p_3$ infolge von atomaren Zusammenstößen schließlich den Zustand $2p_2$ ergeben, aus dem das Atom in den Grundzustand unter Ausstrahlung der Linie $1S - 2p_2$, $\lambda = 2537$ Å übergeht.

Weitere Aufschlüsse über die kritischen Potentiale des Quecksilbers sind durch Eldridges (23) Untersuchungen beigebracht worden, der die

Digitized by Google

Geschwindigkeitsverluste der Elektronen bei Zusammenstößen mit Atomen gemessen hat. (Siehe den ersten Teil Abschnitt IX, Fig. 12b.) Er mißt bei seiner Methode den Geschwindigkeitsverlust für irgendeinen Wert der Stoßgeschwindigkeit im Gegensatz zu anderen Teilstrommethoden, welche Zusammenstöße feststellen, die nur Geschwindigkeiten nahe bei Null ergeben; auf diese Weise ist er imstande, quantitative Messungen der Wahrscheinlichkeit verschiedener Anregungsarten durch Stoß mit Elektronen irgendeiner Geschwindigkeit auszuführen. Es wurde festgestellt, daß die Anregung von $2p_2$ (wahrscheinlich der mittlere Effekt von $2p_1$, $2p_2$ und $2p_3$) bei niederen Spannungen vorherrscht, während die Anregung von 2P in der Nähe der quantentheoretisch verlangten Spannung sehr unwahrscheinlich ist. Die Wahrscheinlichkeit wächst mit zunehmendem Potential, bis sie schließlich größer als die des ersten Anregungstypus ist.

Ein kritisches Potential nahe bei 5,7 Volt (wahrscheinlich der Wert 5 von Tabelle 3 auf S. 78) wurde auch gefunden. Energieverluste, die dem Ionisierungpotential entsprechen würden, sind nach dieser Methode nicht beobachtbar [1]).

Eine Reihe von Experimenten, welche zeigen, daß Lichtbögen in Quecksilberdampf auch unterhalb von 10 Volt gezündet werden können, wird in Abschnitt II bei Betrachtung der Häufungseffekte behandelt.

Die elektrischen Messungen sind durch Beobachtung der Anregungsstufen des Quecksilberspektrums ergänzt worden. Die Anregung von $1S - 2p_2$ allein haben wir schon weiter oben vermerkt. Man sollte erwarten, einen beobachtbaren Unterschied zwischen den Anregungspotentialen einiger der sichtbaren Linien zu finden. In der Tat können die stärker sichtbaren Linien in Fig. 3 in zwei Gruppen geteilt werden, deren Anregungspotentiale bei 7,7 und bei 8,8 und mehr Volt liegen. Die Ergebnisse von Pavlov (24), Hertz (25) und Eldridge (26) bestätigen dies.

Kritische Potentialmessungen der anderen Elemente der Gruppe (3, 19, 27, 28) zeigen in ihren Serientermen dasselbe allgemeine Verhalten wie im Falle des Quecksilbers; die erreichte Genauigkeit genügt bei ihnen jedoch nicht, um die vielen, wenig ausgeprägten Knicke, die von Franck und Einsporn bei Quecksilber gefunden wurden, anzudeuten. Die betreffenden Ergebnisse, die mittels der Gesamt- und Teilstrommethode und der Lenardschen Methode erhalten wurden, sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Die spektroskopischen Beobachtungen (19, 29) der Entladungen

[1]) Dieses negative Resultat bietet jedoch keine ernsten theoretischen Schwierigkeiten, sondern bedeutet nur, daß die relative Wahrscheinlichkeit eines Ionisierungsstoßes sehr klein ist. Im allgemeinen können die Methoden der Ionisierungsbestimmung äußerst empfindlich gemacht werden im Vergleich mit den Methoden zur Ermittlung anderer kritischer Potentiale.

Digitized by Google

Tabelle 3

Kritische Potentiale von Quecksilber (Franck und Einsporn)

Nr.	Beobachtete Potentiale	Intensität[a])	Serienterme	Berechnete Potentiale	Bekannte Spektrallinien λ in $\mathring{A}$	Bemerkungen
1	4,68	st	$1S—2p_3$	4,66	—	—
2	4,9	st	$1S—2p_2$	4,86	2537,0	—
3	5,32	s	—	5,28—34	2338—13	Molekulare Absorptionsbande
4	5,47	s	$1S—2p_1$	5,43	—	—
5	5,76	st	$2p_3$	5,73	—	Ionisation des angeregten Atoms
				5,77[b])	2140	Molekulare Absorptionsbande
6	6,04	s	—	—	—	$\lambda = 2043$ berechnet
7	6,30	s	—	—	—	$\lambda = 1959$ berechnet
8	6,73	m	$1S—2P$	6,67	1849,6	—
9	7,12	s	—	—	—	$\lambda = 1733$ berechnet
10	7,46	m	—	—	—	$\lambda = 1654$ berechnet
11	7,73	m	$1S—2s$	7,69	—	—
12	8,35	s	—	—	—	$\lambda = 1447$ berechnet
13	8,64	s	$1S—3p_2$	8,58	1435,6	—
			$1S—3p_3$	8,58	—	
			$1S—3p$	8,79	1402,7	
14	8,86	m	$1S—3d_{1,2,3}$	(8,80—82)	—	—
			$1S—3p_1$	8,80	—	
18[c])	10,38	m	1S	10,39	—	Ionisation des normalen Atoms

[a]) Intensitäten: st = stark, m = mittel, s = schwach. Die Originalarbeit gibt die Intensitäten bei hohen sowohl als niederen Drucken an. Die hier gegebenen Werte beziehen sich auf niedere Drucke.

[b]) Diese Möglichkeit ist von Franck und Einsporn nicht bedacht worden, wird hier jedoch wegen der genauen numerischen Übereinstimmung berücksichtigt. Ihre Deutung steht in Einklang mit den in Abschnitt II besprochenen Erscheinungen.

[c]) Die Nummern der ersten Spalte sind identisch mit den von Franck und Einsporn gegebenen. Die Nummern 15, 16 und 17 entsprechen folgeweisen Stoßeffekten. Mit ihnen müßten die Resonanzpotentiale der Linien $1S—4P$ und $1S—4p_2$ zusammenfallen.

zwischen Zink-, Kadmium- und Magnesiumelektroden lassen in jedem Falle[1]) drei Stufen unterscheiden: Nämlich die Anregung von $1S—2p_2$,

[1]) In den Arbeiten von Mc Lennan ist bezüglich des Magnesiums ein Irrtum enthalten. $1S—2p_2$ kann bei diesem Element wie auch bei den übrigen getrennt angeregt werden.

Digitized by Google

Tabelle 4
Kritische Potentiale der zweiten Gruppe

Element und Ordnungszahl	1 S	Ionisierungspotentiale		Resonanzlinien und Anregungspotentiale					
		berechnet	beobachtet	1S — $2p_2$	Berechnete Potentiale	Beobachtete Potentiale	1 S — 2 P	Berechnete Potentiale	Beobachtete Potentiale
	ν in cm^{-1}			λ in Å			λ in Å		
Be 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg 12[a])	61 672	7,61	7,75	4571	2,70	2,65	2852	4,33	4,42
Ca 20[b])	49 305	6,09	6,01	6573	1,89	1,9	4227	2,92	2,85
Zn 30[a]) [c])	75 767	9,35	9,3	3076	4,01	4,18	2139	5,77	5,65
Sr 38	45 926	5,67	—	6893	1,79	—	4607	2,68	—
Cd 48[a])[c])	72 539	8,95	8,92	3261	3,78	3,95	2288	5,39	5,35
Ba 56	42 029	5,19	—	7911	1,56	—	5535	2,23	—
Hg 80[d])	84 178	10,39	10,38	2537	4,87	4,9	1850	6,67	6,73
Ra 88	—	—	—	—	—	—	4826	—	—

[a]) Mohler, Foote und Meggers (19).
[b]) Mohler, Foote und Stimson (27).
[c]) Tate und Foote (28, 3).
[d]) Tabelle 3.

Tabelle 5
Kritische Potentiale der dritten Gruppe

Element und Ordnungszahl	$2p_2$	Ionisierungspotentiale berechnet	Anregungspotentiale und Resonanzlinien				
			$2p_2 - 2p_1$	$2p_2 - 2s$		$2p_2 - 3d_2$	
	cm^{-1}	Volt	Volt	λ	Volt	λ	Volt
B 5	65 000	8,0[b])	0,002	2497	4,94	2088	5,91
Al 13	48 281	5,96	0,014	3944	3,13	3082	4,00
Ga 31	48 380	5,97	0,102	4033	3,06	2874	4,29
In 49	46 668	5,76	0,273	4102	3,01	3039	4,06
Tl 81[a])	49 264	6,08	0,962	3776	3,27	2768	4,47
		(6,04)	(0,9)	Beobachtete Stufen im Thalliumspektrum			
		Beobachtete Werte					

[a]) Mohler und Ruark (34).
[b]) Geschätzt.

von 1 S — $2p_2$ und 1S — 2P zusammen und die des gesamten Bogenspektrums. Die Arbeit von King (30) über die Temperaturzuordnung der Bogen-

Digitized by Google

linien alkalischer Erden deutet an, daß die Anregung der Elemente Barium und Strontium dieselbe Gesetzmäßigkeit befolgt, wie sie bei den anderen Elementen der zweiten Gruppe gefunden wurde.

Dritte Gruppe

Die Bogenspektren von Aluminium, Gallium, Indium und Thallium setzen sich aus Dublettserien zusammen, die im allgemeinen den Spektren der Alkalimetalle ähneln, sich von ihnen jedoch dadurch wesentlich unterscheiden, daß zumeist $2p_2$ und nicht 1s der höchste Term ist, und die Nebenserien aus Absorptionslinien bestehen. Eine Untersuchung über die Absorption von Thallium und Indium durch Grotrian (31) ist besonders

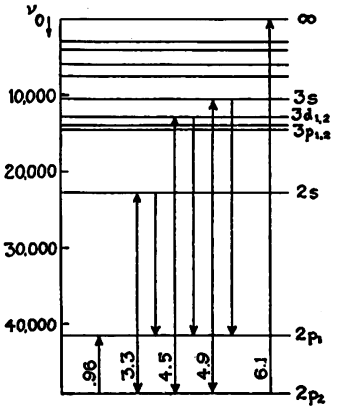


Fig. 4
Beobachtete Anregungsstufen im Bogenspektrum des Thalliums

interessant. Er findet, daß bei niederen Temperaturen nur die Nebenlinien von $2p_2$ erscheinen, während bei höheren Temperaturen auch Linien von $2p_1$ auftreten.

Die Elemente der dritten Gruppe sind dreiwertig, doch sind auch stabile einwertige Verbindungen bekannt, besonders bei den schwereren Metallen. Wahrscheinlich ist eins der drei Elektronen lockerer als die anderen gebunden, und die Bogenspektren ergeben die instabilen Bahnen dieses einzelnen Elektrons.

Kritische Potentialmessungen sind an Thallium ausgeführt worden. Die erste Arbeit hierüber stammt von Foote und Mohler (32) und wurde nach der Gesamt- und Teilstrommethode durchgeführt. Sie enthält einen Irrtum in der Deutung der Resultate, der in einer späteren Notiz (33) beseitigt wurde. Genauere Messungen und zugleich eine Untersuchung über die Anregungsstufen des Thalliumspektrums sind in einer kürzlich

Digitized by Google

erschienenen Arbeit enthalten. Tabelle 5 und das Energiediagramm Fig. 4 lassen die Beziehungen zwischen den Serientermen und den kritischen Potentialen der thalliumähnlichen Metalle erkennen. Bei Thallium selbst verdecken unelastische Zusammenstöße bei Vielfachen von 0,9 Volt irgendwelche höheren Resonanzpotentiale. Erstere entsprechen augenscheinlich der Energiedifferenz $2p_2 - 2p_1$. Eine entsprechende Linie existiert jedoch nicht, denn der von Ausstrahlung begleitete Übergang $2p_1 - 2p_2$ ist nach dem Auswahlprinzip verboten.

Das erste Paar von Spektrallinien erscheint in der Nähe von 3 Volt und eine zweite Gruppe bei einer ein wenig höheren Spannung. Weitere Stufen folgen bei Spannungsunterschieden, die zu klein sind, um eine Trennung zuzulassen wegen der Geschwindigkeitsverteilung der Stoßelektronen. Cario und Franck (35) haben diese Resultate bestätigt bei der Untersuchung der Beeinflussung von Thalliumatomen durch Quecksilberdampf, der mittels der Linien 2537 Å angeregt wurde.

Wir wollen ausdrücklich hervorheben, daß die bei Thallium gefundenen Beziehungen zwischen kritischen Potentialen und Spektralserien nicht verallgemeinert werden dürfen, wie dies früher häufig auf Grund der nur den beiden ersten Gruppen des periodischen Systems zukommenden Beziehungen geschehen ist. Das erste zu einem unelastischen Stoß gehörende Potential ruft keine Strahlung hervor, sondern bringt das Atom in den metastabilen Zustand $2p_1$, für den es keine entsprechende Absorptionslinie gibt. Potentiale, die Strahlung zur Folge haben, werden durch Absorptionslinien bestimmt, aber jedes Potential veranlaßt das Auftreten einer Gruppe von Linien (zwei bei Thallium), und zwar wird nur die Linie der Gruppe von dem normalen Dampfe absorbiert, welche die höchste Frequenz hat; nur diese regt infolgedessen Resonanzstrahlung an. Diese Besonderheit wird jedesmal dann beobachtet, wenn das Normalniveau zu einer mehrfachen Gruppe von Niveaus gehört und man kann allgemein voraussagen, daß dies auf der rechten Seite des periodischen Systems eher die Regel als die Ausnahme ist. In solchen Fällen gibt das Studium der Potentiale unelastischer Zusammenstöße, der Absorptionsspektren und der Anregungsstufen im Bogenspektrum unabhängige Hilfsmittel an die Hand, die bei der Deutung der Spektren von Nutzen sein können. Bei den Elementen der dritten und der folgenden Gruppen machen sich deutlich ausgeprägte Analogien zwischen den Spektren der rechten und linken Untergruppe nicht bemerkbar. Das Spektrum des Skandiums[1]) in

[1]) Messungen von Goudsmit und Zeeman (Nat., Bd. 114, p. 432 [1924]) deuten an, daß das Normalniveau des Skandiums ein d-Term ist.

Digitized by Google

Tabelle 6
Serienterme und kritische Potentiale des Bleis, 82

Serienbezeichnung[a])	ν	λ beobachtet	Berechnete Potentiale	Beobachtete Potentiale[b])	Art der Anregung
$2\,p_4$	59 826	—	7,39	7,9	Ionisation
$2\,p_4 - 2\,p_3$	7 821	—	0,96		
$2\,p_4 - 2\,p_5$	8 149	—	1,00	1,26	Metastabile Zustände
$2\,p_4 - 2\,p_2$	10 653	—	1,31		
$2\,p_4 - 2\,p_1$	21 464	—	2,64		
$2\,p_4 - 2\,s$	—	2833	4,35	—	Resonanz
$2\,p_4 - 3\,d_2$	—	2170	5,69		

[a]) Nach Grotrians Änderung der Einordnung von Thorsen (38).
[b]) Mohler, Foote und Stimson (27).

der linken Untergruppe der dritten Gruppe des periodischen Systems enthält sowohl Dublett-, als Quadruplettserien und ist komplizierter als das des Aluminiums (36). Seriengrenzen sind noch nicht bekannt, aber Catalan schätzt das Ionisierungspotential auf etwa 5,9 Volt.

Vierte Gruppe[1])

In dieser und den folgenden Gruppen ist die Einordnung der Bogenlinien in Serien bei weitem nicht vollständig; sind Serien bekannt, so ist es häufig zweifelhaft, ob ihre Bezeichnung richtig ist. Es ist anzunehmen, daß die Valenzelektronen wie beim Thallium in zwei Gruppen zerfallen und daß das Bogenspektrum von den Übergängen eines Elektrons der lockerer gebundenen Gruppe herrührt.

Das einzige Metall der vierten Gruppe, bei dem sowohl Serien als kritische Potentiale bekannt sind, ist Blei. Einige Serien wurden von Thorsen (37) entdeckt, während Grotrian (38) aus Betrachtungen des Absorptionsspektrums Zusatzserienterme gefunden hat, welche das Normalniveau einschließen; dieses ist allem Anschein nach ein Niveau einer fünffachen Gruppe. Messungen kritischer Potentiale von Mohler, Foote und Stimson (27) zeigen unelastische Zusammenstöße bei Viel-

[1]) Für Zinn geben Mc Lennan, Young und Mc Lay (Trans. Roy. Soc. Can., Bd. 18, III, p. 57—75 [1924]) auf Grund von Messungen im Absorptionsspektrum, eine Einordnung der Linien des Bogenspektrums, die erkennen läßt, daß das Normalniveau zu einem dreifachen p-Term mit dem Ionisierungspotential 7,30 Volt gehört.

Fowler (Bakerian Lecture [1924]) schreibt das Normalniveau des Siliziums einem dreifachen p-Term zu mit dem Ionisierungspotential 10,6 Volt. — Diese, sowie eine Reihe späterer Fußnoten wurden der Übersetzung nachträglich angefügt.

Digitized by Google

fachen von 1,26 Volt[1]) und Ionisation bei 7,9 Volt. Tabelle 6 und Fig. 5 geben die wahrscheinlichen Beziehungen dieser Potentiale zu den bekannten Serientermen wieder. Die Erforschung der Stufen bei der Anregung im Lichtbogen würde auf die weitere Einordnung der Bogenlinien sehr befruchtend wirken.

Regelmäßigkeiten im Spektrum des Titans in der linken Untergruppe sind von C. C. Kieß und H. K. Kieß (39) aufgefunden worden. Das komplizierte Spektrum ist wahrscheinlich aus Serien von Tripletts, Quintetts und Singuletts aufgebaut, aber eine endgültige Festlegung der Seriengrenzen war bisher noch nicht möglich. Das Normalniveau ist mit einem dreifachen f-Term identisch, dessen Ionisierungspotential zu 5,6 Volt ge-

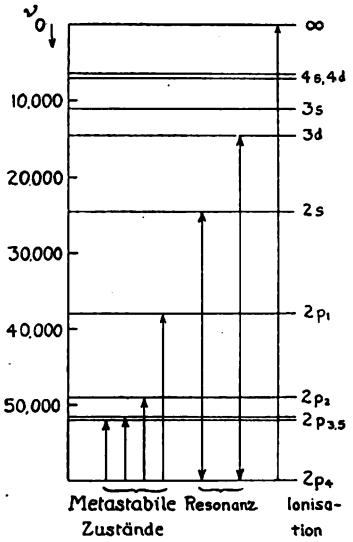


Fig. 5
Einige Anregungsstufen des Bleispektrums auf Grund der nur unvollständig bekannten Serien

schätzt wird. Das niedrigste Resonanzpotential bei 2,37 Volt entspricht einem Triplett $mf - nf'$ mit $\lambda = 5210\ Å$, $\lambda = 5193\ Å$ und $\lambda = 5174\ Å$, während zu erwarten ist, daß niedrigere Anregungspotentiale metastabile Zustände ergeben.

Fünfte Gruppe

Die Elemente dieser Gruppe sind im Dampfzustande mehratomig. Einige kritische Potentiale sind bei allen Elementen der rechten

[1]) Die offensichtliche Übereinstimmung dieses Potentials mit einer ultraroten Linie ist aller Wahrscheinlichkeit nach zufällig.

Digitized by Google

Untergruppe gemessen worden, aber die für Stickstoff und Phosphor beobachteten Potentiale beziehen sich wahrscheinlich auf das Molekül. Bei der Emission herrschen die Bandenspektren vor, außer bei Anregungsbedingungen sehr hoher Intensität. Die schwereren Elemente Arsen, Antimon und Wismut bilden unstabile Moleküle, die mehr oder weniger dissoziiert sind, wenn man sie so weit erhitzt, daß sie merklich zu verdampfen beginnen. Wismutdampf (40 und 41) weist sowohl Linien als auch Banden in Absorption auf, während bei den anderen Elementen keine Linien gefunden worden sind. In der Emission herrscht bei allen drei Elementen

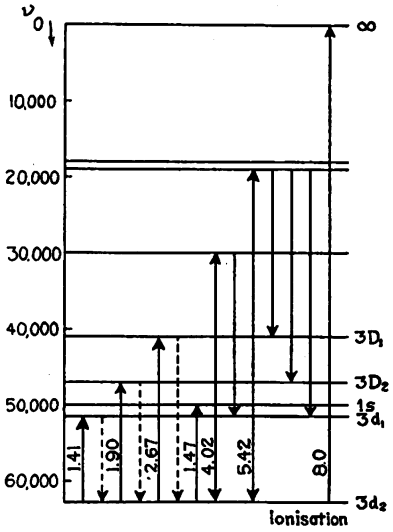


Fig. 6

Anregungsstufen beim Wismut. Die gestrichelten Linien deuten an, daß schwache Emissionslinien beobachtet wurden

das Linienspektrum vor. Es ist anzunehmen, daß ihre kritischen Potentiale sich auf das Atom beziehen oder zum mindesten nur wenig von denen des atomaren Zustandes abweichen. Ihre Spektren sind zum Teil geordnet, jedoch konnten ihre Serienbeziehungen nicht festgestellt werden (40); Niveaus vom Dublettypus sind vorhanden. Elektrische Messungen ihrer Stoß- und Ionisierungspotentiale wurden von Foote, Rognley und Mohler ausgeführt, indessen sind nur die Werte des Arsens vollständig veröffentlicht worden (4). Tabelle 7 und Fig. 6 enthalten die Ergebnisse dieser Messungen und die zugehörigen Spektralbezeichnungen. Im Falle des Wismuts hat man die Beziehungen zwischen Spektrum und kritischen Potentialen durch die Erforschung des Absorptionsspektrums und der Anregungsstufen im Lichtbogen festgelegt. Bei 4 Volt erscheint nur das

Digitized by Google

Linienpaar $\lambda = 3067\ \text{Å}$ und $\lambda = 4722\ \text{Å}$, während die Niveaus oberhalb von 5 Volt zu dicht liegen, als daß man sie vollständig trennen könnte.

Tabelle 7

Spektren und kritische Potentiale der fünften Gruppe

Art der Anregung[a]	Wismut 83			Antimon 51			Arsen 33		
	λ	Volt berechnet	Volt beobachtet[b]	λ	Volt berechnet	Volt beobachtet[c]	λ	Volt berechnet	Volt beobachtet
Ionisierung $3d_2$	—	—	8,0	—	—	9?	—	—	11,5
$3d_2$—$3d_1$	8755	1,41	1,9	—	1,06	(1,6) (geschätzt)	—	0,18	Nicht meßbar
$3d_2$—1s	—	1,47		2311	1,22		—	0,21	
$3d_2$—$3D_2$	6476	1,90		6098	2,02		—	0 37	
$3d_2$—$3D_1$	4615	2,67		—	2,28		—	0,48	
Resonanzlinien	3068	4,02	(3,9)	—	5,34	(5,6)?	2780	4,44	4,7
	2277	5,42		2176	5,65		2745	4,49	
	2228—31	5,53	(5,7)	2127	5,80		2288	5,39	
	2110	5,84		2068	5,96		2271	5,44	
	2062	5,98							

[a]) Dort, wo keine Serienbezeichnungen angegeben sind, ist die Art der Anregung ganz unsicher und die in derselben Reihe aber für verschiedene Elemente angeführten Werte brauchen nicht zu demselben Übergangstypus zu gehören.

[b]) Die drei Potentiale unelastischer Stöße dürften zu aufeinanderfolgenden Stößen der ersten Art gehören, die Werte bei 1,9 Volt, $2 \times 1{,}9 = 3{,}8$ Volt und $3 \times 1{,}9 = 5{,}7$ Volt ergeben würden.

[c]) Das zwischen den unelastischen Stößen beobachtete Intervall von 4 Volt dürfte gleich der Differenz der Anregungspotentiale der aufgeführten Spektralterme sein.

Den niederen Anregungspotentialen entsprechen ultrarote Anregungsstufen, die zwar nicht besonders studiert wurden, im allgemeinen aber wahrscheinlich nicht durch Anregung zustande kommen, da andere Beobachter sie als sehr schwach angegeben haben. Die Potentialmessungen, besonders die an Antimon vorgenommenen, sind mit beträchtlichen Fehlern behaftet.

Eine vorläufige Untersuchung von Meggers (42) über den Bau des Vanadium-Bogenspektrums in der linken Untergruppe hat zur Entdeckung von Serientermen mit vierfachen und sechsfachen Niveaus Anlaß gegeben. Das Normalniveau scheint ein vierfacher f-Term zu sein und das Ionisierungspotential wird zu 6,3 Volt geschätzt.

Sechste Gruppe

Wie bei der fünften Gruppe sind einige Werte für die Elemente der rechten Untergruppe vorhanden, aber die Potentiale für Sauerstoff und

Digitized by Google

Schwefel beziehen sich nur auf das Molekül, während die für Selen und Tellur teilweise dem Atom zukommen dürften.

Tabelle 8

Sechste Gruppe

Rechte Untergruppe

Element	$2P_3$ cm^{-1}	Ionisierungspotentiale in Volt	Resonanzerregung $2P_3$—2s λ	Resonanzerregung $2P_3$—2s Volt	Resonanzerregung $2P_3$—2S λ	Resonanzerregung $2P_3$—2S Volt	Literaturangabe
O 8	109834	13,56	1356	9,11	1302	9,48	Hopfield, Serienterme (43)
S 16 ...	83554	10,31	1900	6,50	1807	6,83	Hopfield, Serienterme (43)
Se 34 ..	—	12,7	—	3,2?	—	—	Elektrische Messungen (44) u. (45)
Te 52 ..	—	—	—	2,6?			Beziehung zum Atom zweifelhaft

Linke Untergruppe

Element	1s cm^{-1}	Ionisierungspotentiale in Volt	Metastabile Zustände 1s—1S cm^{-1}	Metastabile Zustände 1s—1S Volt	Resonanzzustände 1s—$2p_{1,2,3}$ λ	Resonanzzustände 1s—$2p_{1,2,3}$ Volt	Resonanzzustände 1s—$2P_{2,3}$ λ	Resonanzzustände 1s—$2P_{2,3}$ Volt	Literaturangabe
Cr 24...	54641	6,74	7593	0,906	4254	2,89	3731	3,31	Catalan (46)
	—	—	—	—	4274		3732		
	—	—	—	—	4290				
Mo 42..	59560	7,35	10768	1,33	3798	3,25	3467	3,56	Kieß (47)
	—	—	—	—	3864	3,20	3456		
	—	—	—	—	3903	3,16	—	—	—

Triplettserien sind für Sauerstoff, Schwefel und Selen bekannt und kürzlich hat Hopfield (43) bei den beiden ersten Elementen ein zweites Triplettsystem und ein Zwischensystem von Kombinationslinien gefunden, die im Ultravioletten liegen. Die Hopfieldserien enthalten die Normalniveaus, die zu den Triplett-P-Termen gehören. Tabelle 8 und Fig. 7 zeigen die wahrscheinlichen Anregungsstufen. Die Terme der ultravioletten Serie sind durch große Buchstaben bezeichnet. Für die in der Tabelle angegebenen beobachteten Potentiale von Selen und Tellur (44, 45) sind die entsprechenden Spektralbeziehungen nicht bekannt. Besonders die Werte für Tellur sind wegen der experimentellen Schwierigkeiten sehr unsicher.

Für die Elemente Chrom und Molybdän (46, 47) der linken Untergruppe sind Serienbeziehungen bekannt, aus denen kritische Potentiale berechnet werden können. Diese beiden Elemente, sowie Sauerstoff und Schwefel

Digitized by Google

enthalten zwei Serien mit Triplett-p-Niveaus, aber die Normalniveaus sind einfache s-Terme. Tabelle 8 und Fig. 8 zeigen ihre wahrscheinliche Beziehung zu den kritischen Potentialen.

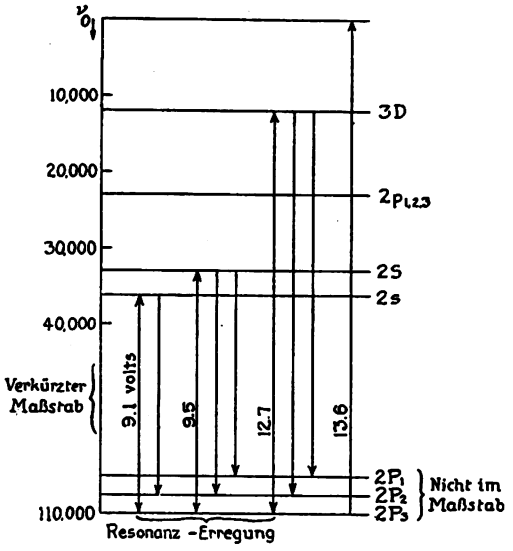


Fig. 7

Aus den Spektralserien vorhergesagte Anregungsstufen bei atomarem Sauerstoff. (Das dreifache Normalniveau kann im Maßstab der Zeichnung nicht aufgelöst werden)

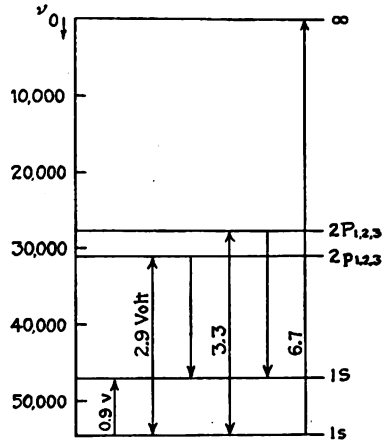


Fig. 8

Vorhergesagte niedrige Anregungsstufen im Lichtbogen des Chroms. (Die Zeichnung enthält nur eine geringe Anzahl der zahlreichen möglichen Übergänge)

Digitized by Google

Siebente Gruppe

Die einzigen Messungen kritischer Potentiale der Halogenatome sind die Bestimmungen des Ionisierungspotentials von dissoziiertem, einatomigem Jod. Da es keine bekannten Serienbeziehungen gibt, werden die Ergebnisse im fünften Abschnitt besprochen.

Serienbeziehungen des Mangans, des einzigen Elementes der linken Untergruppe, stammen von Catalan (48). Fig. 9 gibt die vorausgesagten

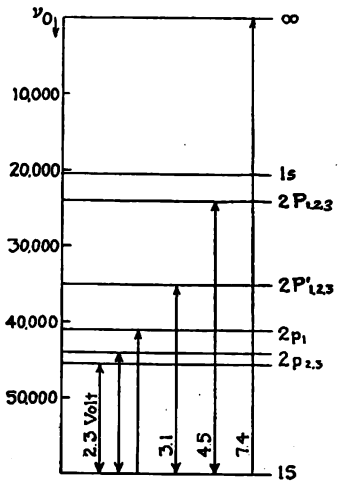


Fig. 9
Vorhergesagte Anregungsstufen im Manganbogen. (Die Zeichnung ist sehr unvollständig)

Anregungsstufen. Die Höchstzahl der Multiplizitäten (4-, 6- und 8fach[1])) ist besonders eigenartig, wie aus dem Diagramm hervorgehen dürfte.

Achte Gruppe

Für diese Gruppe sind keine Werte kritischer Potentiale vorhanden. Rasche Fortschritte sind in der Ordnung des Bogenspektrums von Eisen (49) gemacht worden und die Resultate deuten an, daß viele und dicht beieinander liegende Anregungsstufen existieren und die Ionisierungsspannung

[1]) Die Terme eines Seriensystems werden im allgemeinen in der Reihenfolge s, p, d, f usw. komplexer, aber von einer gewissen Stelle dieser Reihe an bleibt ihre Komplexität konstant. So beträgt die Höchstzahl der Multiplizitäten bei den Alkalimetallen zwei und wird in den p-Termen erreicht. Das Grundniveau des Mangans gehört zu einem Seriensystem, das die Höchstzahl der Multiplizitäten mit den f-Termen erlangt.

Digitized by Google

7,4 Volt beträgt. Es treten Terme mit 3,5- und 7facher Multiplizität auf. Das Normalniveau gehört zu einer fünffachen d-Gruppe[1]).

Nullte Gruppe

Wegen der wesentlichen Unterschiede zwischen Helium und den anderen Edelgasen sollen letztere getrennt betrachtet werden.

Helium. Das Bogenspektrum ist vollständig geordnet und besteht aus zwei Serien von Einfachlinien (Parhelium) und Dubletts (Orthohelium). Die weit im Ultraviolett gelegenen Linien wurden kürzlich von Lyman (50) entdeckt; sie bestimmen die kritischen Potentiale und das einfache Normalniveau der beiden Elektronen.

Helium ist in zahlreichen elektrischen Messungen untersucht worden. Aufeinanderfolgende Anregungseffekte (siehe den zweiten Abschnitt) sind fast unvermeidlich und das erste Anregungspotential in der Nähe von 20 Volt galt lange Zeit als das Ionisierungspotential. Den Unterschied entdeckten fast zu gleicher Zeit Horton und Davies (51), Franck und Knipping (52) und Compton (53).

Tabelle 9

Helium, 2

Serien-bezeichnung	λ beobachtet	Berechnetes Potential	Beobachtete Potentiale		
			F und K (52)	H und D (51)	Mackay (54)
1S — 2s.....	—	19,73	19,75	19,7	—
1S — 2S	600,5	20,56	20,55	20,5	—
1S — 2P	584,4	21,12	21,2	—	—
1S — 3P	537,1	22,98	22,9	—	—
1S — 4P	522,3	23,63	—	—	—
1S — 5P	515,7	23,94	—	—	—
1S	—	24,48	24,6	24,5	24,5[a])

[a]) Die beobachteten Potentiale mit Ausnahme des Wertes von Mackay sind so korrigiert worden, daß sie sich dem Spektrum in einem Punkte anpaßten.

Die späteren Messungen von Franck und Knipping sind wahrscheinlich die genauesten, geben aber ebenso wie alle anderen Untersuchungen einen zu hohen Wert für das Ionisierungspotential, verglichen mit der Lymangrenze. Kürzlich veröffentlichte Arbeiten (Nachtrag zu 51 und 52) haben diese Unstimmigkeit beseitigt. Der außergewöhnliche Umstand, daß die niedrigste Anregungsspannung verglichen mit der folgenden ver-

[1]) Gieseler und Grotrian (ZS. f. Phys., Bd. 25, p. 165—172 [1924]) zeigten neuerdings, daß das Normalniveau des Eisens zu einem fünffachen d-Term mit dem Ionisierungspotential 8,15 Volt gehört.

Digitized by Google

hältnismäßig klein ist, hat einen Fehler beim Anbringen der Korrektion für die Anfangsgeschwindigkeiten hervorgerufen; mit Rücksicht hierauf sind die in Tabelle 9 zusammengestellten Werte berichtigt worden. Viele kritische Potentiale anderer Elemente wurden bei der Messung auf das erste kritische Potential des Heliums bezogen und alle vor 1922 veröffentlichten Werte sind deshalb um 0,7 Volt zu hoch. Die Zahlen der Tabelle 9 ergaben sich aus Messungen nach Strahlungs- und Ionisationsmethoden; die Arbeit von Franck und Knipping (52) enthält Messungen unelastischer Zusammenstöße bei den Anregungspotentialen. Fig. 10 zeigt das Energiediagramm des Heliumatoms.

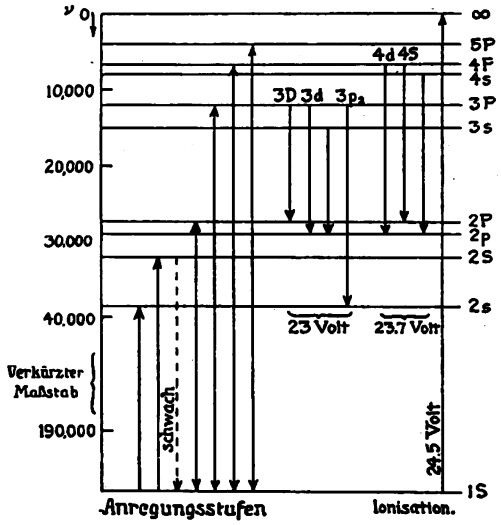


Fig. 10

Energiediagramm der im Heliumlichtbogen beobachteten Anregungszustände. Die Zeichnung ist stark verkürzt, da sonst alle höheren Stufen in einen Bereich fallen würden von ungefähr ein Viertel des Abstandes zwischen 1S und 2s. Viele andere Niveaus decken sich mit den zwischen 3 P und 5 P angegebenen Niveaus

Das erste und wahrscheinlich das zweite Anregungspotential ergeben metastabile Zustände, denn während das letztere sehr deutlich hervortritt, ist die entsprechende Emissionslinie nur schwach. Die elektrisch gemessene Strahlungsanregung muß in beiden Fällen von Sekundäreffekten herrühren (siehe die Besprechung des Quecksilbers). Franck und Knipping (52) stellten fest, daß das niedrigste Potential in sehr reinem Helium keine Strahlung hervorruft.

Das Energiediagramm Fig. 10 enthält Linien des sichtbaren Spektrums, die meßbar von ihren Anregungspotentialen abweichen. Hertz (25) hat dies nachgewiesen, indem er zeigte, daß die 23 Volt-Gruppe getrennt

Digitized by Google

angeregt werden kann. Er betont, daß es nötig ist, sehr kleine Ströme zu verwenden, um aufeinanderfolgende Stöße zu vermeiden. Dies erklärt wahrscheinlich, weshalb es verschiedenen anderen Experimentatoren nicht geglückt ist, derartige Anregungsstufen aufzufinden.

Es ist anzunehmen, daß die experimentellen Werte für Helium nahezu vollständig und genügend gesichert sind. Dies ist zu einem großen Teil den Untersuchungen Lymans im äußersten Ultraviolett zu verdanken, dessen neueste Arbeit einige schwache, in Fig. 10 nicht angedeutete Linien aufweist, die die Kombinationslinie $1\,S - 2p_{1,2}$ einer Zwischenserie enthalten. Andere Kombinationslinien sind nicht bekannt; diese einzige Ausnahme dürfte für die theoretischen Probleme, die sich an das Heliumlichtbogenspektrum knüpfen, grundlegende Bedeutung besitzen.

Neon. Das komplizierte Bogenspektrum des Neons, das sich vom Roten bis zum näher gelegenen Ultraviolett ausdehnt, ist von Paschen fast vollständig geordnet worden (55), obgleich die Besonderheit der Termmultiplizitäten ein ungelöstes Problem bedeutet. Die kritischen Potentiale des Neons deuten nämlich noch einen anderen Term an, der weit im Ultraviolett gelegene Spektrallinien hervorrufen müßte, die bis jetzt noch nicht beobachtet worden sind. Die Potentialmessungen verschiedener Beobachter stimmen durchaus nicht miteinander überein. Die von Horton und Davies (56) und Hertz (57) gefundenen Werte enthält Tabelle 10.

Tabelle 10

Neon 10

Serienbezeichnung [b])	Von Hertz beobachtete Potentiale	Berechnete Potentiale X[a]) = 21,5	Beobachtete Potentiale H und D[b])	Berechnete Potentiale X[2]) = 22,8
X	21,5	—	22,8	—
X — 2pi	18,45	18,60	20,0	19,90
X — 1si	16,65	16,68	17,8	17,98

[a]) Horton und Davis geben folgende Resultate an:
Ionisation bei 22,8, 20,0 und 16,7 Volt
Anregung bei 11,8 und 17,8 Volt.

[b]) Die Bedeutung von X ist offenbar; 2pi und 1si sind Mittelwerte von den 2p-Niveaus und fünf 1s-Niveaus, wie Paschen sie angibt.

Hertz hat in seiner Arbeit die Teilstrommethode angewendet (erster Teil, Abschnitt X, Fig. 11b) und Ionisierungsmessungen vorgenommen (erster Teil, Abschnitt IX, Fig. 10b). Die Potentiale können mit dem Seriensystem von Paschen durch die Annahme eines Zusatzserientermes, der durch das beobachtete Ionisierungspotential bekannt ist, in Beziehung

Digitized by Google

gesetzt werden. Dies wird in Fig. 11 und Tabelle 10 gezeigt. Das Energiediagramm gibt der Einfachheit halber nur die Anordnung der verschiedenen Gruppen von mehrfachen Niveaus und nicht die getrennten Niveaus an. Die Ergebnisse von Horton und Davies, die auf Strahlungs- und Ionisierungsmessungen beruhen, werden von diesen Autoren in einer Weise gedeutet, die ganz den Messungen von Hertz und auch dem allgemeinen Schema der atomaren Potentiale widerspricht. Diese Schwierigkeit wird

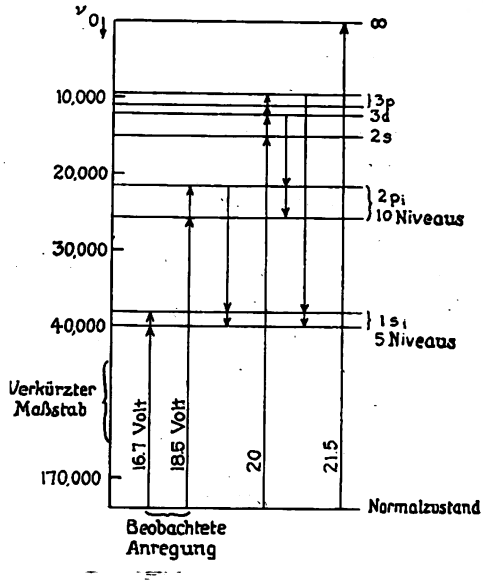


Fig. 11

Beobachtete Anregungszustände im Neonlichtbogen mit Gruppen von sichtbaren Linien. Der Grundzustand ist auf das von Hertz gemessene Ionisierungspotential zurückgeführt

jedoch beseitigt, wenn wir annehmen, daß die Ionisation bei den niederen Potentialen auf folgeweise Stöße zurückzuführen ist, und daß die bei 17,8 Volt einsetzende Strahlung identisch ist mit dem von ihnen der Ionisation zugeschriebenen Effekt bei 16,7 Volt. Sieht man in 22,8 Volt das Normalniveau, so können die Potentiale wie bei den Ergebnissen von Hertz in dem Energiediagramm festgelegt werden, mit der Besonderheit, daß das 11,8-Volt-Potential einem Zusatzniveau entspricht. Es bleibt noch eine Unstimmigkeit von über einem Volt zwischen den beobachteten Werten und dem Normalniveau. Die beste Bestätigung dieser Deutung ist in der Arbeit von Horton und Davies (58) über die Anregung des Neonspektrums zu finden. Bei 20 Volt erscheint nur die Liniengruppe $1s_i - 2p_k$, obwohl die Linien $2p_i - ms_k$ und $2p_i - md_k$ in der Nähe von 22 Volt auftreten, was von Hertz (25) bestätigt worden ist.

Digitized by Google

Argon, Krypton und Xenon. Argonspektren sind von Nissen (59) teilweise bezeichnet und in Serien geordnet worden. Die von verschiedenen Beobachtern vorgenommenen Messungen kritischer Potentiale (57, 60, 61) sind in guter Übereinstimmung bis auf den Umstand, daß das erste Anregungspotential in früheren Arbeiten als Ionisierungspotential geführt wurde. Hertz weist mehr kritische Potentiale als die anderen nach und seine Resultate sind vermutlich die genauesten (siehe Tabelle 11). Zwischen den Differenzen der kritischen Potentiale und den bekannten Serientermen lassen sich keine Beziehungen erkennen, und es scheint angebracht, dies der Unvollständigkeit der Spektrenauswertung zuzuschreiben. Spektroskopische Beobachtungen von Horton und Davies (62) und anderen wiesen nicht mehr als eine Anregungsstufe im Bogenspektrum auf. Die Angaben über die schwereren Edelgase sind noch sehr unzulänglich. Dejardin (61) erhielt bei der Untersuchung der Lichtbogenpotentiale in Argon, Krypton und Xenon die in Tabelle 11 angegebenen Werte. Je nach der Stromdichte erscheint das Bogenspektrum bei dem höheren oder niedrigeren dieser Potentiale. In einer Untersuchung über die m. f. W. der Elektronen in Edelgasen haben Minkowsky und Sponer sowie Sponer (64) gelegentlich die in Tabelle 11 angeführten Werte für die Potentiale unelastischer Stöße erhalten. Sie finden, daß die m. f. W. in den schwereren Gasen für langsame Elektronen sehr groß wird, so daß die Ströme bei der gewöhnlichen Teilstrommethode offensichtlich bei Potentialen unelastischer Stöße eher zu-, als abnehmen. Dies erklärt einige von Rentschler (63) in einer früheren Arbeit über Edelgase beobachtete Eigentümlichkeiten.

Tabelle 11

Beobachtete Potentiale in Argon, Krypton und Xenon [a])

Element	Ionisation	Anregung			Beobachter
A 18	15,3	11,5	13,0	14,0	Hertz (57)
	15,1	11,5	—	—	Horton und Davies (60)
	15,2	11,5	—	—	Dejardin (61)
	17	(12)	—	—	Rentschler (63)
Kr 36	12,7	9,8	—	—	Dejardin (61)
	12—13	8,4	9,6	—	Sponer (64)
Xe 54.....	11—12	8,0	8,8	—	Sponer (64)
	10,9	—	—	—	Dejardin (61)

a) Hertz (Naturwiss., Bd. 52, p. 1211 [1924]) erhielt kürzlich bei elektrischen Messungen in Krypton und Xenon folgende Werte:

	Ionisation	Anregung
Kr . .	13,3	9,9; 10,5; 11,5; 12,1
Xe . .	11,5	8,3; 9,9; 11,0

Digitized by Google

II. Erscheinungen mehrfacher Anregung.

Wir verstehen hierunter sowohl die Zusammenstöße von Elektronen mit Atomen, die bereits angeregt oder ionisiert sind, als auch ähnliche von mehreren Elektronen hervorgerufene Erscheinungen. Beispiele, welche die letztere Art der Anregung in Verbindung mit dem Funkenspektrum zeigen, sind wohl bekannt. Verschiedene Umstände beweisen, daß bei Anregungs- und Emissionsvorgängen von Spektrallinien auch Prozesse, bei denen Platzwechsel von zwei Elektronen stattfindet, vorkommen; diese Vorgänge stehen mit dem Lichtbogenspektrum in Beziehung, werden aber nicht in der gewöhnlichen Darstellung der Spektralterme berücksichtigt. Wentzel (65) hat solche Prozesse herangezogen, um die Linien der Spektren alkalischer Erden zu erklären, welche die sogenannten p′ und d′-Terme enthalten. Saunders und Russel (65a) haben sie im einzelnen behandelt und eine unveröffentlichte Arbeit von Ruark deutet an, daß ähnliche Beispiele doppelter Anregung bei vielen anderen Elementen zu finden sind. Jedenfalls werden der Untersuchung kritischer Potentiale durch diese Theorien interessante Probleme unterbreitet.

Das Auftreten mehrfacher Anregung ist in den letzten Jahren in Verbindung mit der Lichtbogenzündung unterhalb des Ionisierungspotentials in ausgedehntem Maße erforscht worden. Die Theorie dieser Erscheinungen, die in der Hauptsache Compton (66) zu verdanken ist, führt zu einigen wichtigen Schlußfolgerungen, obgleich die zur Stützung der Theorie wichtigen Versuchsdaten noch sehr unzureichend sind. Ein grundlegender Begriff bei der Bestimmung der Wahrscheinlichkeit von aufeinanderfolgenden Anregungen ist die mittlere Zeit τ, während der das Elektron in der unstabilen Bahn verbleibt, bevor die Strahlung einsetzt. Meßresultate dieser Zeitdauer sind aus der Intensitätsabnahme längs eines leuchtenden Kanalstrahlenbündels erhalten worden. Wien (67) und Dempster (68) leiten auf diese Weise einen Wert von der Größenordnung 10^{-7} Sek. für die Anregungsdauer des Wasserstoffatoms ab. In vorläufiger Annäherung hat man diesen Wert auch auf andere Atome angewendet.

Compton vergleicht die Wahrscheinlichkeit P_i eines Atoms, in diesem Zeitintervall aufeinanderfolgende Elektronenstöße zu erleiden, mit der Wahrscheinlichkeit, nur einen einzigen Zusammenstoß zu erfahren. Für Ströme, wie man sie unterhalb des Ionisierungspotentials erhält (Ströme, die durch die Raumladung begrenzt sind) ist P_i sehr klein — nämlich 10^{-9} in dem von ihm behandelten Falle. Zunächst betrachtet er die Tatsache, daß die Anregung in Form von Resonanzstrahlung von Atom zu Atom durch einen Absorptionsprozeß weitergegeben wird, dem nach einem Zeitraum von 10^{-7} Sek. Ausstrahlung folgt. Auf diese Weise vermag der an-

Digitized by Google

geregte Zustand viel längere Zeit, als τ beträgt, in dem Entladungsraume zu verbleiben. Indem Compton die Werte für die Resonanzstrahlung des Quecksilbers benutzt, findet er, daß die Wahrscheinlichkeit P_τ für den Zusammenstoß eines Elektrons mit durch Strahlung angeregten Atomen ungefähr $40000\,p \cdot P_i$ beträgt, wobei p den Druck in Millimeter bedeutet.

Andere Anregungsarten wären in einer vollständigen Theorie zu behandeln. So zeigen z. B. Cario und Franck (69), daß Anregung durch Zusammenstöße zwischen Atomen weitergegeben werden kann. Nehmen wir an, daß dies bei jedem Zusammenstoß eintritt, so erkennen wir, daß der Strahlungsprozeß bei niederen Drucken — bei denen die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen groß ist, — vorherrschen wird; während die Anregung durch Atomzusammenstöße bei höheren Drucken (von der Größenordnung weniger Millimeter) eine wesentliche Rolle bei der Ermittlung der Zeit spielt, die verstreicht, bis sich die Anregungsenergie aus dem Entladungsraum diffus entfernt hat.

Schlußfolgerungen, die sich auf das Verschwinden der Resonanzstrahlung stützen, sind nur im Falle des niedrigsten Resonanzpotentials angebracht, dem keine metastabilen Zustände zugrunde liegen. Man kann wahrscheinlich annehmen, daß metastabile Zustände während der Zeit vorhanden sind, deren ein Atom bedarf, um aus dem Entladungsraum hinauszugelangen. Der Faktor P_m, der die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenzusammenstoßes mit einem metastabilen Atom angibt, ist dann fast unabhängig vom Druck und viel größer als P_r bei niederen Drucken. Wenn wir die Wiedervereinigung vernachlässigen, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron mit einem Ion in einem feldfreien Raum zusammenstößt, durch einen Faktor ähnlich P_m gegeben. Natürlich ändern sich alle folgeweisen Anregungserscheinungen direkt mit dem Quadrat des Elektronenstromes, während die Primäreffekte proportional dem Strome sind.

Ionisation angeregter Atome

Viele Eigenschaften eines angeregten Atoms können unmittelbar aus dem Energiediagramm des Atoms abgelesen werden. So sind z. B. die Anregungspotentiale des Caesiumatoms Fig. 2 im $2p_2$-Zustand durch die Abstände des $2p_2$-Niveaus von den höheren Niveaus gegeben. Das Atom wird imstande sein, irgendeine der Linien, die auf $2p_2$ endigen, zu absorbieren, obgleich die späteren Emissionsprozesse natürlich ungeändert bleiben. Wenn das normale Ionisierungspotential V_i ist und die Energie des angeregten Zustandes V_r, so ist das Ionisierungspotential des angeregten Atoms $V_i - V_r$. Hieraus erhält man das Mindestionisierungspotential durch zwei aufeinanderfolgende Stöße, wobei $V_i - V_r$ größer ist als V_r. Andernfalls ist V_r das Mindestpotential.

Digitized by Google

Atomarer Wasserstoff. Die Untersuchungen von Duffendack (Abschnitt I) über die Lichtbogenpotentiale im einatomigen Wasserstoff bieten das einfachste Beispiel der Ionisation durch aufeinanderfolgende Stöße. Hier ist V_i 13,5 Volt und V_r 10,2 Volt. Im Falle großer Stromstärken konnten Lichtbögen bei V_r aber nicht niedriger gezündet werden.

Edelgase. Aufeinanderfolgende Anregungserscheinungen sind in Helium fast unvermeidlich, so daß man lange Zeit das erste Anregungspotential für die Ionisierungsspannung hielt. Die Arbeit von Compton (70) über die kritischen Potentiale des Heliums enthält Messungen über das Verhältnis des lichtelektrischen Effektes der Strahlung zu dem Ionisationsstrom bei Änderung von Stromdichte und Druck. Seine Resultate zeigen, daß Ionisation unterhalb von 24,5 Volt eine folgeweise Anregungserscheinung ist. Im I. Abschnitt haben wir gesehen, daß das erste Anregungspotential zu einem metastabilen Zustande gehört. Kannenstein (71) hat die Verhältnisse im Heliumbogen untersucht, indem er oszillographisch Stromspannungskurven aufnahm, wobei er das Edelgas durch ein Wechselpotential variabler Frequenz anregte. Der Bogen zündet bei hohen Stromdichten und bei irgendeiner Wechselzahl oberhalb von 60 Perioden, wenn das Potential den Wert $V_r = 20$ Volt überschreitet, und mit sinkendem Potential erlischt er bei einer bestimmten Spannung von ungefähr 4,8 Volt. Dieser Wert ist das Ionisierungspotential des angeregten Zustandes und ist gleich $V_i - V_r$. Wenn die Periode der Wechselspannung vermindert wird, erreicht man einen Zustand, in dem der Bogen bei 4,8 Volt sowohl zünden als auch abreißen will, und der halbe Wert der größten Periode, welche diesen Effekt hervorruft, mißt die Zeit, die ein angeregtes Atom in dem Entladungsraume verbleibt (nicht etwa die Lebensdauer des angeregten Atoms). Die beobachteten Zeiten wachsen an von 0,002 Sek. bei 0,15 mm bis zu 0,014 Sek. bei 2 mm Druck; bei höheren Drucken bleiben sie nahezu konstant. Compton (66) und Horton und Davies (72) haben diese Versuche im einzelnen besprochen. Die letzteren haben das Ionisierungspotential der angeregten Atome gemessen, die aus einem Entladungsraum in einen zweiten Raum diffundierten, in dem Messungen nach der gewöhnlichen Lenardschen Methode ausgeführt werden konnten. Ihre Ergebnisse stimmen mit denen von Kannenstein überein. Sie haben eine ähnliche Methode verwendet, um zu zeigen, daß die Strahlung der Heliumentladung tatsächlich die angeregten Heliumatome lichtelektrisch ionisiert (73). Dieser Umstand fügt der Theorie der mehrfachen Anregung eine weitere Schwierigkeit hinzu.

Ein endgültiger Entscheid dafür, daß die angeregten Atome sich größtenteils in den Zuständen 2s und 2S befinden, wird durch die Beobachtungen Paschens gegeben (74), der fand, daß das Helium, selbst wenn

Digitized by Google

es nur durch eine schwache Entladung angeregt wird, die Linien 2S—2P und 2s—2p kräftig absorbiert.

Verschiedene Beobachter haben Versuche veröffentlicht, aus denen hervorgeht, daß Heliumlichtbögen — obgleich sie nie unter 20 Volt zünden — doch längere Zeit bei weit niedrigeren Potentialen aufrechterhalten werden können. Dieser Effekt schien der Theorie vollkommen zu widersprechen; kürzlich ist jedoch durch Versuche von Eckart und Compton (75) und von Bär, von Laue und Meyer (76) (siehe den ersten Teil) nachgewiesen worden, daß die Entladung unter diesen Bedingungen oszilliert und hierbei Höchstspannungen erreicht, welche die Ablesungen des gewöhnlichen Voltmeters bei weitem überschreiten. Diese einfache Tatsache macht zahlreiche Experimente über das Mindestpotential zur Aufrechterhaltung des Lichtbogens vollkommen hinfällig; auf die beobachteten Zündspannungen darf dieser Einwand natürlich nicht angewendet werden.

Andere Edelgase ähneln dem Helium in ihrem Bestreben, Lichtbögen bei dem niedrigsten Anregungspotential zu bilden, wie aus zahlreichen Arbeiten hervorgeht, in denen niedrige Werte für das Ionisierungspotential gefunden wurden.

Quecksilber. Die meisten Experimente über Lichtbögen bei abnorm niedrigen Potentialen wurden an Quecksilber durchgeführt. Typische Ergebnisse finden sich bei Hebb (77), McLennan (78) und Yao (79). Aus den schon erwähnten Gründen haben die beobachteten Potentiale, die erforderlich sind, um Lichtbögen aufrechtzuerhalten, keine theoretische Bedeutung. Die kleinsten Zündspannungen dagegen sind angenähert gleich dem niedrigsten Anregungspotential von 4,7 Volt, obgleich die Versuche unter Bedingungen ausgeführt sind, bei denen die Korrektionen der angewendeten Spannungen unsicher sind. Yao gibt ausgedehntes Versuchsmaterial an über die Änderung der Zündspannung mit dem Dampfdruck und der Stromstärke.

Quecksilber bildet für die theoretische Behandlung einen sehr komplizierten Fall. Die drei niedrigsten Anregungszustände $2p_1$, $2p_2$ und $2p_3$ (siehe Fig. 3) liegen dicht beieinander und $2p_2$ ist ein Resonanzzustand, während $2p_1$ und $2p_3$ metastabil sind. Im Resonanzzustand befindliche Atome können durch 5,5 Volt-Elektronen ionisiert werden, dagegen sind 5,47 Volt erforderlich, um folgeweise Ionisation im $2p_1$-Zustand hervorzurufen. Die Differenz kann durch Potentialmessungen nicht im geringsten unterschieden werden.

Webb (80) hat die Strahlungsdauer sorgfältig studiert, indem er eine Methode verwendete, bei der die Erregung durch Wechselstrom variabler

Digitized by Google

Frequenz erfolgte. Er schließt aus seinen Versuchen, daß die Strahlungsdauer bei verschiedenen Drucken und in verschiedenen Volumen nicht dem von Compton für die Resonanzerregung abgeleiteten Gesetze folgt, sondern durch die Zeit bestimmt zu sein scheint, die vergeht, bis das angeregte Atom von der Mitte des Entladungsrohres bis zu seinen Wänden diffundiert ist. Eine ähnliche spektroskopische Untersuchung der Lebensdauer einzelner Linien von Miß Hayner (81) zeigt, daß nur die Linie $\lambda = 2537\,\text{Å}$ bei niedrigen Drucken bestehen bleibt. Die bei höheren Drucken auftretenden Erscheinungen sind noch nicht restlos geklärt.

Absorptionsmessungen an elektrisch angeregtem Quecksilberdampf weisen nur Linien auf, die auf $2p_1$, $2p_2$ und $2p_3$ enden und bestätigen hiermit die Ansicht, daß diese Zustände vorherrschen; wie Kurth (82) zeigte, genügt die Anregung durch 5 Volt Elektronen, um diese Absorption hervorzurufen. Ein sehr interessanter Versuch von Zernicke (unveröffentlicht) läßt erkennen, daß Quecksilberdampf, der aus der leuchtenden Entladung in einen elektrostatisch geschützten Raum diffundiert ist, nur die auf $2p_1$ und $2p_3$ endigenden Linien absorbiert. Offenbar bleiben nur die in metastabilen Zuständen befindlichen Atome genügend lange existenzfähig, um aus dem Entladungsraum hinausdiffundieren zu können. Dies ergibt den einzigen direkten experimentellen Beweis dafür, daß ein metastabiler Zustand eine längere Lebensdauer als ein Resonanzzustand aufweist.

Andere Metalle. Viele Elemente auf der rechten Seite des periodischen Systems sind durch niedrig gelegene metastabile Bahnen gekennzeichnet und in einigen Fällen genügt die thermische Anregung, um einen meßbaren Bruchteil von Atomen in diesen metastabilen Zuständen zu erhalten. Grotrians Versuche an den Absorptionsspektren des Thalliums, Indiums (31) und des Bleis (84) bei verschiedenen Temperaturen zeigen dies in überzeugender Weise. Thalliumdampf weist bei Temperaturen von 400° C nur in $2p_2$ endigende Linien auf (siehe Fig. 4). Oberhalb von 800° C erscheinen auch die auf $2p_1$ endigenden Linien; ihr Auftreten bei dieser Temperatur kann in befriedigender Weise auf Grund der thermischen Erregung des Elektronensprungs $2p_2 - 2p_1$ (ein Energieunterschied von ungefähr 1 Volt) erklärt werden. Bei Indium beträgt diese Energiedifferenz etwa 0,3 Volt; daher ist das Temperaturgebiet, in dem die auf $2p_2$ endigenden Linien allein auftreten, sehr stark verkleinert. Für Blei existieren mehrere Stufen. Es gibt sicher viele Elemente, bei denen die zur Verdampfung nötigen Temperaturen nachweisbare Anregung von metastabilen Zuständen hervorrufen. Die gemessenen Mindestanregungspotentiale oder Absorptionsspektren ergeben dann nicht die Niveaus normaler Atome, sondern die eines angeregten Zustandes.

Digitized by Google

III. Kritische Potentiale oberhalb der ersten Ionisierungsspannung

Funkenspektren

Die von der Anregung eines Ions herrührenden Spektrallinien werden im allgemeinen Funkenlinien genannt, und die Linien eines einfach oder mehrfach geladenen Ions als erstes, zweites usw. Funkenspektrum[1]) bezeichnet. Funkenlinien werden durch Serienterme dargestellt, die sich von den Bogentermen durch das Auftreten von 4 N, 9 N, 16 N usw. anstatt von N im Zähler unterscheiden. Wie auch aus den Betrachtungen der Atomtheorie hervorgeht, ähnelt das erste Funkenspektrum irgendeines Elementes — abgesehen von der vierfachen Vergrößerung des Termbetrages — dem Bogenspektrum des vorhergehenden Elementes (Verschiebungssatz von Kossel und Sommerfeld).

Die Anregung des ersten Funkenspektrums kann auf zwei Wegen durch Elektronenstoß herbeigeführt werden. Unter Bedingungen, die folgeweise Anregung begünstigen, stoßen die Elektronen mit Ionen zusammen und rufen Anregung bei Potentialen hervor, die durch die Energieniveaus des Ions bedingt sind. Die zweite Möglichkeit ist die, daß ein einzelner Elektronenstoß zwei Elektronen aus dem Atom herausschleudert oder nur das eine herausschleudert und das andere erregt. Das kritische Potential eines solchen Prozesses ist das Anregungspotential des Ions, vermehrt um das erste Ionisierungspotential.

Das Heliumion. Bei Helium ist das Energiediagramm des Ions identisch mit dem Wasserstoffdiagramm, dessen Terme auf das Vierfache vergrößert sind (siehe Fig. 1). Das Grundniveau ist 4 N und die labilen Niveaus $\frac{4\,N}{n^2}$. Das Ionisierungspotential des Ions beträgt 54,2 Volt und das erste Resonanzpotential 41 Volt. Doppelte Ionisierung durch einen einzelnen Stoß erfordert 54,2 + 24,5 = 78,7 Volt[2]). Zahlreiche Beobachtungen bestätigen die Theorie. Rau (85) beobachtete 1914, daß die sichtbare Funkenlinie $\lambda = 4686\ \text{Å}$, $\nu = 4\,N \cdot \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)$ in der Nähe von 80 Volt angeregt wird. Elektrische Messungen von Franck und Knipping (86) ergaben als zweites Ionisierungspotential 78,8 Volt (bezogen auf den besten Wert der ersten Ionisation).

Compton und Lilly (87) finden ebenso wie Miß Davies (88), daß die Linie $\lambda = 4686$ bei hohen Stromdichten mit 55 Volt dem Ionisierungs-

[1]) Der Ausdruck Funkenlinie ist auch gebräuchlich für Linien, die im Funken stärker als im Bogen auftreten. Diese klassische Bedeutung des Begriffes und die obige moderne führt zu unglücklichen Unklarheiten, denn einige „verstärkte Linien" dürften nicht von Ionen herrühren.

[2]) Das Ionisierungspotential des Heliumatoms beträgt 24,5 Volt (D. Ü.).

Digitized by Google

potential des Ions) angeregt werden kann und Miß Davies stellt fest, daß die Linie mit weiterer Stromzunahme bei 51 Volt erscheint (50,8 Volt ist das theoretische Anregungspotential der Linie).

Millikan (89) schließt aus der statistischen Untersuchung von Ionen, die in mit α-Teilchen beschicktem Helium durch Öltropfen eingefangen wurden, daß 16% der Ionen doppelt geladen sind. Er vermag doppelte Ionisation durch α-Teilchen in anderen Gasen nicht nachzuweisen. Man hat jedoch auf anderem Wege gewonnene entscheidende Beweise für die doppelte Ionisation durch Elektronenstöße.

Ionen der zweiten Gruppe. Bei den meisten Elementen dieser Gruppe konnte das erste Funkenspektrum geordnet werden. Das Energiediagramm jedes Ions ähnelt dem des benachbarten normalen Atoms der ersten Gruppe, ist jedoch nicht (wie im Falle des Wasserstoffes und Heliums) eine genaue Wiederholung des Bogenspektrums mit vierfachen Termwerten. In Tabelle 12 sind die kritischen Potentiale dieser Ionen, wie sie aus den Spektren berechnet wurden, enthalten; ebenso auch die Potentiale, deren man bedarf, um beide Elektronen durch einen einzigen Zusammenstoß zu beeinflussen. Funkenlinien werden natürlich durch zwei aufeinanderfolgende Stöße nur durch Potentiale oberhalb der ersten Ionisierungsspannung erregt. (Tabelle 12 siehe S. 101.)

Foote, Meggers und Mohler (90) haben die zur Anregung des Magnesiumfunkenspektrums erforderlichen Potentiale studiert. Oberhalb von 15 Volt (dem Ionisierungspotential des Ions) erscheint das vollständige Spektrum, während die ersten Resonanzfunkenlinien bei 11 Volt erhalten wurden (einfache Ionisation und Anregung des Ions erfordert 12 Volt). Es war nicht deutlich zu erkennen, ob die Intensität bei dem zur doppelten Ionisation durch einen einfachen Stoß erforderlichen Potential zunahm, denn es mußten hohe Stromdichten angewendet werden, so daß Stufen oberhalb des zur folgeweisen Anregung erforderlichen Potentials verdeckt wurden[1]). Smyth (91) (siehe den ersten Teil, Abschnitt XIV) hat die $\frac{e}{m}$-Werte der Ionen gemessen, die in der Quecksilberentladung bei niederer Spannung auftreten. Doppelt geladene Ionen erscheinen bei 19 ± 2 Volt, woraus man wiederum ersieht, daß doppelte Ionisation durch einfache Stöße erst bei höheren Potentialen auftritt. Ionen mit drei oder gar mehr Ladungen wurden selbst bei Potentialen bis zu 500 Volt nicht bemerkt.

[1]) Unveröffentlichte Messungen von Ruark zeigen deutlich, daß eine Anregung von Funkenlinien durch einfache Elektronenstöße stattfindet. Bei niederer Stromstärke vorgenommene Anregung von Magnesiumdampf ergibt die Linien $1s - 2p_{1,2}$, $2p_{1,2} - 2s$ und $2p_{1,2} - 3d$, die jede bei einer Spannung auftreten, die gleich dem Anregungspotential des Ions vermehrt um das erste Ionisierungspotential ist.

Digitized by Google

Tabelle 12

Spektren der Ionen der zweiten Gruppe und ihre Anregungsenergien

Element und Ordnungszahl	Ionisation des Ions		Doppelte Ionisation des Atoms 1s+1S	Anregung des Ions 1s—$2p_{1,2}$		Ionisation und Anregung des Atoms 1S+1s —$2p_{1,2}$	Ionisation des normalen Atoms 1S Volt
	1s cm^{-1}	1s Volt		λ	Volt		
Mg 12....	121267	14,97	22,58	2795	4,4	12,01	7,61
				2803			
Ca 20....	95740	11,91	17,91	3934	3,1	9,19	6,09
				3968			
Zn 30[a])..	147544	18,21	27,56	2025	6,1	15,45	9,35
				2062	5,9	15,25	
Sr 38....	88952	10,98	16,65	4078	3,0	8,67	5,67
				4216	2,9	8,66	
Cd 48[a])...	140226	17,31	26,26	2144	5,8	14,75	8,95
				2265	5,4	14,35	
Ba 56....	80665	9,96	15,15	4554	2,7	7,89	5,19
				4934	2,5	7,69	
Hg 80....	163000?	20,00	30,00	—	—	—	10,39
Ra 88 ...	182862	10,23	15 ?	3814	3,2	8,2	5, ?
				4682	2,6	7,6	

[a]) Die Werte für Zink und Cadmium sind inzwischen durch die folgenden Messungen überholt worden:

v. Salis (Ann. d. Phys., Bd. 76, p. 145—162 [1925]):

Zn+ . . . . . 1s = 144980 cm^{-1} = 17,89 Volt

Cd+ . . . . . 1s = 136377 cm^{-1} = 16,84 Volt.

Außerdem finden Millikan und Bowen für Beryllium (Nat., Bd. 114, p. 380 [1924]):

Be+ . . . . . 1s = 146878 cm^{-1} = 18,13 Volt.

Dejardin (91a) hat das Quecksilberspektrum spektroskopisch untersucht und findet, daß einige Funkenlinien erst bei 20 Volt erscheinen, während andere Linien zwischen 30 und 40 Volt auftreten. Dies deutet an, daß ein unter Bedingungen hoher Anregung erhaltene Quecksilberspektrum Linien von verschiedenem Ionentyp enthält.

Funkenspektren höherer Ordnung. Dublettserien vom Natriumtyp mit Termen, die den Faktor 9N aufweisen, sind von Paschen (92) bei Aluminium nachgewiesen worden, und ähnliche Serien mit dem Faktor 16N hat Fowler (93) beim Silizium festgestellt. Millikan und Bowen (94) finden einige Linien, die offenbar zu dem mit vierfacher Ladung versehenen Phosphorion und zu dem mit fünffacher Ladung be-

Digitized by Google

hafteten Schwefelion gehören. Die berechneten kritischen Potentiale sind in Tabelle 13 enthalten[1]).

Tabelle 13

Funkenspektren von der Art des Spektrums im Natriumlichtbogen

Element und Ordnungszahl	Wertigkeit E	Ionisation		Resonanz $1s - 2p_{1,2}$		$1s/E^2$	Beobachter
		1s cm^{-1}	1s Volt	λ	Volt	cm^{-1}	
Na 11	1	41449	5,12	5890 5896	2,09	41449	
Mg^{+} 12	2	121267	14,97	2795 2803	4,4	30317	
Al^{++} 13	3	229454	28,32	1855 1863	6,6	25493	Paschen (92)
Si^{+++} 14[a])	4	364117	44,95	1394 1403	8,8	22757	Fowler (93)
P^{++++}15[a])	5	(522000)	64	1118 1128	11,0	(20900)	Die Linien sind v. Millikan beobachtet (94), die Grenzen v. Verf. geschätzt.

a) Bowen und Millikan (Phys. Rev., Bd. 25, p. 295—305 [1925]) geben die folgenden ergänzenden Werte an:

P++++ . . . . 1s = 524491 cm^{-1} = 64,74 Volt
S+++++ . . . . 1s = 710264 cm^{-1} = 87,68 Volt.

Edelgase. Die Arbeiten von Dejardin (95), Horton und Davies (96) und Shaver (97) enthalten kritische Potentiale, die mit der Anregung des Argonfunkenspektrums — des blauen Spektrums — verknüpft sind, und zwar sind die Messungen von Horton und Davies sowohl elektrisch als spektroskopisch ausgeführt. Die Zunahme der Ionisation, die von der Anregung des blauen Spektrums begleitet ist, beginnt bei 34 Volt, bei hohen Stromdichten indessen kann dieses Spektrum schon durch 19 Volt angeregt werden. Die offensichtliche Erklärung hierfür besteht darin, daß das Ionisierungspotential des A^{+} 19 Volt beträgt und die zur doppelten Ionisation durch einen einfachen Stoß erforderliche Energie in naher Über-

[1]) In der Einordnung der Funkenspektren höherer Ordnung sind inzwischen rasche Fortschritte erzielt worden. Das Bogenspektrum vom Lithiumtyp ist bei vier Elementen gefunden worden, während mehrere Funkenspektren vom Bogentypus der zweiten und dritten Gruppe jetzt ebenfalls bekannt sind.

Digitized by Google

einstimmung mit der Beobachtung 15,1 + 19 = 34,1 Volt ausmacht[1]). In ähnlicher Weise findet Dejardin (95), daß im Krypton bei kleinen Stromstärken ein zweites Spektrum bei 28,2 Volt zu beobachten ist, während bei größeren Stromstärken 15,5 Volt zur Erzeugung dieses Spektrums ausreichen; die Differenz ist gleich dem ersten Ionisierungspotential von 12,7 Volt; im Xenon betragen die entsprechenden Potentiale 24,2 und 13,0 Volt.

Ionen der Alkalimetalle. Bei allen Alkalimetallen mit Ausnahme des Lithiums ist ein linienreiches Funkenspektrum bekannt, das wahrscheinlich von der Anregung des einfach geladenen Ions herrührt. Das Kaliumspektrum ist teilweise von Nissen (98) in Serienterme mit dem Faktor 4N geordnet worden. Die Regelmäßigkeiten scheinen denen des unvollständig bekannten Argonspektrums zu ähneln. Die höchsten Serienterme entsprechen ungefähr 15 Volt und ergeben nicht das Ionisierungspotential des Ions, das höher als die Grenzspannung des Argonlichtbogens bei 15,1 Volt liegen muß. Ähnliche Regelmäßigkeiten wurden von Reinheimer beim Rubidium aufgefunden, für das Serien noch nicht bestimmt werden konnten.

Einige Werte der mit der Anregung von Funkenspektren verbundenen Potentiale sind bei allen Alkalimetallen ermittelt worden (100, 101, 102, 103). Bei den schwereren Metallen wurden zwei Anregungspotentiale gefunden, die sich um ungefähr 4 Volt voneinander unterscheiden. Unter gewissen Bedingungen tritt bei dem höheren Potential eine Zunahme des positiven Ionenstromes auf; in diesem Potentialgebiet erscheint das Funkenspektrum. Untersuchungen an Rubidium (unveröffentlicht) zeigen, daß dieses Spektrum bei kleinerer Stromdichte in der Nähe des höheren Potentials hervortritt, während es unter Anwendung stärkerer Ströme nahe bei der niederen Spannung erscheint. Diese Beobachtung kann durch die Annahme gedeutet werden, daß das höhere kritische Potential die zur Beeinflussung zweier Elektronen erforderliche Arbeit mißt, während die niedere Spannung dem Normalniveau eines Elektrons im Innern des Atoms entspricht. Dieses Normalniveau kann zu einem Röntgenterm gehören (siehe den folgenden Abschnitt), seine Bezeichnung nach Bohr ist in Tabelle 14 enthalten, in der die Resultate zusammengestellt sind. Die hier gegebene Erklärung ist rein provisorisch, eine endgültige Deutung erfordert noch weitere Untersuchungen. (Tabelle 14 siehe S. 104.)

Rasche Fortschritte zeitigt die Ordnung der anderen Funkenspektren, jedoch sind die Werte in den meisten Fällen nicht genügend vollständig,

[1]) Smyth und Barton (Phys. Rev., Bd. 25, p. 245 [1925]) finden nach der Methode der Kanalstrahlenanalyse, daß A++-Ionen in der Nähe von 45 Volt gebildet werden.

Digitized by Google

um die entsprechenden kritischen Potentiale eindeutig zu kennzeichnen. Die Verschiebungsregel von Kossel und Sommerfeld hat sich in jedem Falle bewährt.

Tabelle 14

Höhere kritische Potentiale der Alkalimetalle [a])

Element und Ordnungszahl	Ionisation a. d. Normalzustand	ν/N	Röntgenstrahlniveau [b])	Doppelte Ionisation	Ionisation des Ions	Quellenangaben
Li 3	(50)	(3,7)	K	55	(50)	Anregung von $\lambda = 2934$ (103)
Na [b]) 11..	(30)	(2,2)	L_{III}	35	(30)	Strahlung, Ionisierung und Anregung von Spektren (100, 101)
K 19....	19	1,4	M_{III}	23	(19)	Strahlung, Ionisierung und Anregung von Spektren (100, 101)
Rb 37...	16	1,18	N_{III}	21	(17)	Strahlung und Anregung von Spektren (102)
Cs 55....	15	1,1	O_{III}	(20)	(16)	Anregung von Spektren (102)

[a]) Werte in Klammern sind nicht beobachtet worden.

[b]) Man hat auch ein kritisches Potential von zweifelhaftem Ursprung bei 17 Volt festgestellt.

[c]) Bezeichnung von Bohr und Coster (siehe Abschnitt IV).

Nach den neuesten elektrischen und spektroskopischen Untersuchungen von Mohler (Bureau of Standards Scientific Paper im Druck) kommen den Ionisierungspotentialen der Alkalimetalle und ihrer Ionen folgende Werte zu:

Element	Ionisierung Normalniveau	Doppelte Ionisierung	Ionisierung des Ions
Li	54 ± 2		
Na	35 ± 2	44 ± 2	38,9
Ka	19,0 ± 1	28 ± 1	23,7
Rb	16,0 ± 0,5	25,2 ± 1	21,0
Cs	14 ± 2	21,5 ± 1	17,6

Bei dem Li-Spektrum sind jetzt zahlreiche Linien durch Werner (Nat., Bd. 115, p. 191 [1925]) und andere erkannt und eingeordnet worden.

Höhere Potentiale des normalen Atoms

Höhere kritische Potentiale können zumeist ohne weiteres durch Strahlungsmessungen beobachtet werden, während Ionisierungskurven oft oberhalb des ersten Wertes keinerlei weitere Andeutungen aufweisen. Dies wird durch die Tatsache erklärt, daß höher frequente Strahlung lichtelektrisch wirksamer ist, während verschieden schnelle Ionen nicht durch

Digitized by Google

einfache Methoden unterschieden werden können. Im allgemeinen haben wir keine direkte Kenntnis von der durch ein höheres kritisches Potential hervorgerufenen Art der Anregung. Wir haben deshalb nur die Fälle betrachtet, in denen kritische Potentiale wegen der Art des angeregten Spektrums ohne Zweifel gewissen Ionen zugeschrieben werden konnten, und wir wollen nun verschiedene Potentiale behandeln, die anscheinend zu Normalniveaus gehören.

Bei einigen Elementen kann die Grenzfrequenz und das Anregungspotential der weichsten, charakteristischen Röntgenstrahlung mit großer Genauigkeit aus den Röntgenstrahlendaten berechnet werden. Die L_{III}-Grenzen der Elemente der zweiten Reihe des periodischen Systems bilden das beste Beispiel hierfür. Man kann sie mit einem wahrscheinlichen Fehler von wenigen Prozenten aus den K-Spektren berechnen. Strahlungsmessungen (100) an diesen Elementen ergeben kritische Potentiale, die mit dem Röntgenwert innerhalb der wahrscheinlichen Fehler von Rechnung und Experiment übereinstimmen. Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse und enthält noch andere Potentiale von unsicherem Ursprung. Die L_{III}-Grenze entspricht dem am schärfsten hervorgehobenen kritischen Potential, daher berechtigt die gute Übereinstimmung, die Methode auch auf andere Elemente auszudehnen. Messungen der Anregungspotentiale einer Anzahl von Kohlenstoffverbindungen zeigten einige allen gemeinsame Werte, von denen die am deutlichsten hervortretenden der K-Grenze zugeordnet wurden.

Tabelle 15

Potentiale und Röntgengrenzen

Element	Beobacht. Potential	ν/N	Röntgenstrahlengrenze[a]) ν/N	Andere beobachteten Potentiale[b])
Mg 12	46	3,4	$L_{III} = 3{,}5$	33
P 15	126	9,3	$L_{III} = 9{,}9$	(163) (110) 95
S 16	152	11,2	$L_{III} = 11{,}8$	122
Cl 17	198	14,6	$L_{III} = 14{,}7$	157
O 8	478	35,3	(K = 37)	—
N 7.....	374	27,6	(K = 27)	(352) 311
C 6	272	20,0	(K = 18)	234 (75)
B 5	186	13,7	(K = 11)	155 (130)
Be 4	116	8,6	(K = 5,7)	95

[a]) L_{III} wurde aus den K-Spektren mit einer Genauigkeit von wenigen Prozenten berechnet. K wurde nach dem Moseleyschen Gesetz extrapoliert, wodurch beträchtliche Fehler entstehen, die zunehmen, wenn wir zu leichteren Elementen übergehen.

[b]) Nicht in Klammern gesetzte Werte werden in Abschnitt IV verwendet.

Digitized by Google

Die Theorie deutet an, daß sich die zu weicheren Röntgenstrahlen gehörenden Energieniveaus eines Atoms berechenbar ändern, wenn sich das Atom in verschiedenen chemischen Verbindungen befindet. Indessen machten sich keine Unterschiede größer als 1 % zwischen den beobachteten K-Grenzen der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen bemerkbar. Ähnliche Potentiale wurden für Sauerstoff und Stickstoff erhalten und mit weniger Sicherheit für die Verbindungen des Bors und des Berylliums (104); die Resultate sind in Tabelle 15 enthalten. Einige weitere verstreute Werte von kritischen Potentialen oberhalb der ersten Ionisierungsspannung sind in Tabelle 16 aufgezählt. Alle sich auf Normalniveaus beziehende Daten werden im Abschnitt IV nochmals behandelt.

Tabelle 16

Weitere höhere Potentiale

Elemente und Ordnungszahl	Kritische Potentiale [a]	ν/N	Röntgenstrahlenniveau [b]	Art der Messung
Br 35	(24,7)	(1,82)	—	Strahlung (unveröffentlicht)
	30,2	2,23	N_I	Strahlung (unveröffentlicht)
Rb 37	(68)	(5,0)	—	Strahlung (unveröffentlicht)
I 53	21	1,55	O_I	Strahlung und Lage im Spektrum (105)
	52	3,84	N_V	Strahlung
Tl 81	12	0,89	P_I	Strahlung und Lage im Spektrum (106)
Bi 83	14	1,0	P_I	Lage im Spektrum (107)

[a] In Klammern gesetzte Potentiale sind nicht gedeutet.

[b] Siehe Abschnitt IV (nur vorläufig).

IV. Röntgenniveaus bei niederen Spannungen

Allgemeine Bemerkungen über die Eigenschaften von Röntgenspektren

Im Spektralbereich des Kristallgitters, d. h. von 13 Å bis zu 0,1 Å ist die Beziehung zwischen Röntgenspektren und Anregungspotentialen wohl definiert. Röntgenstrahlen-Emissionsspektren bestehen aus einzelnen Gruppen von Linien, die mit K, L, M usw. in der Reihenfolge zunehmender Wellenlänge bezeichnet werden. Das Röntgenabsorptionsspektrum eines Elementes besteht aus kontinuierlichen Banden, von denen jede eine scharfe Kante auf der Seite der langen Wellen aufweist. Die Kante geht auf der Seite der kurzen Wellenlängen über in eine Gruppe oder Untergruppe von Emissionslinien. Eine Kante ist mit der K-Gruppe verknüpft,

Digitized by Google

drei mit dem L-Spektrum, 5 mit der M-Serie und 7 mit der N-Serie. Das zur Anregung jeder Gruppe oder Untergruppe von Linien erforderliche Potential wird durch die Frequenz der Absorptionskante bestimmt (108). Zur Bestätigung sind nur einige Messungen dieser Potentiale vorgenommen worden, aber die Übereinstimmung ist so gut, daß die Beziehung als genügend gesichert angesehen werden kann. Die eine Stufe bei der K-Anregung, die drei Stufen der L-Erregung (109) und die fünf Stufen der M-Serie (110) sind experimentell durch Ermittlung der zur Erregung der Spektren erforderlichen Mindestpotentiale sichergestellt worden.

Die Absorptionsgrenzen bestimmen die kritischen Potentiale der lichtelektrischen Ionisation des Atoms (111), und zwar wird die Geschwindigkeit der emittierten Elektronen nach der Einsteinschen lichtelektrischen Gleichung erhalten

$$\frac{1}{2}mv^2 = h \cdot c \cdot \nu - h \cdot c \cdot \nu_0,$$

wobei ν die Wellenzahl der einfallenden Strahlung und ν_0 die der Absorptionsgrenze bedeuten (112) (siehe den ersten Teil, Abschnitt XIV). Die obigen Beziehungen zeigen, daß die Grenzen der Röntgenstrahlenabsorption die Grundniveaus der Atome bestimmen und Ionisierungspotentialen entsprechen. Die Frequenzen der emittierten Röntgenstrahlen sind gleich den Unterschieden der Absorptionsfrequenzen und werden in dem in der Einführung beschriebenen Energiediagramm durch die Abstände zwischen den Niveaus dargestellt[1]). Es folgt daraus, daß die Röntgenstrahlenemission durch den Fall eines Elektrons von einem Niveau numerisch niederer Energie auf das ionisierte Niveau (das also nicht vollständig mit Elektronen besetzt ist) zustande kommt. Fig. 12 gibt ein Beispiel eines Röntgenstrahlen-Energiediagramms (ohne Berücksichtigung der maßstäblichen Verhältnisse). Aus diesem Diagramm geht deutlich hervor, in welcher Weise die Niveaus längerer Wellen aus den Hochfrequenzspektren berechnet werden können.

Absorptionslinien und entsprechende Resonanzpotentiale sind im Röntgengebiet nicht direkt zu finden. Dies wird durch die Existenz sogenannter virtueller Bahnen erklärt; Kossel (115) führte als erster aus, daß solche Linien im allgemeinen sehr dicht an der Absorptionskante liegen müßten, da alle inneren Niveaus eines Atoms mit Elektronen angefüllt sind. Werden diese Kanten bei hoher Dispersion untersucht, so lassen sie die vorhergesagte Struktur erkennen. Optische Spektren zeigen

[1]) Einige wenige schwache Linien können in einem solchen Diagramm nicht untergebracht werden; nach Wentzel (113) ist es sehr wahrscheinlich, daß einige von ihnen doppelten Ionisierungsprozessen zuzuschreiben sind.

Digitized by Google

ebenfalls Gebiete kontinuierlicher Absorption, die sich von der Grenze der Absorptionsserie aus nach kürzeren Wellen hin erstrecken (siehe Abschnitt I, erste Gruppe); diese bilden das Gegenstück zu dem Röntgenstrahlenabsorptionsband, allerdings herrscht im optischen Spektrum die Linienabsorption vor. In dem dazwischenliegenden Spektralgebiet dürfte man mit zunehmender Frequenz einen allmählichen Übergang annehmen, bei dem das Linienabsorptionsspektrum mehr und mehr an die Kante des Absorptionsbandes heranrückt.

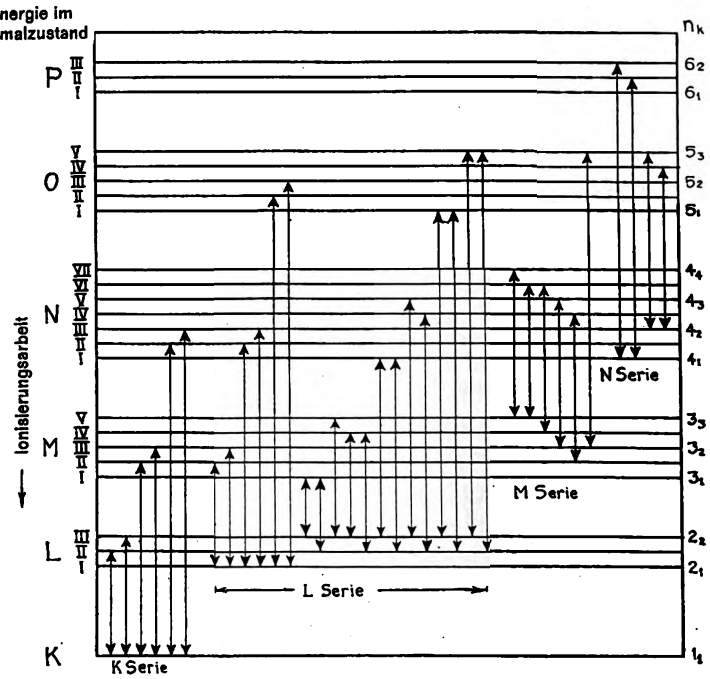


Fig. 12

Röntgenstrahlendiagramm (siehe Bohr und Coster [114]). Die Zeichnung deutet die Strahlungsprozesse an, welche bei Elementen schwerer als Radiumemanation beobachtet werden. Sie ist rein schematisch, da die Vertikalabstände nicht proportional der Energie eingetragen sind. Die Strahlungsmöglichkeit ist durch Pfeile angedeutet. Die Vorbedingung für die Strahlung ist durch die Ionisation des Niveaus an dem unteren Ende des Pfeiles gegeben, während das Atom beim Endzustand im oberen Niveau ionisiert ist. Dies ist andererseits wieder der Anfangszustand eines zweiten Strahlungsprozesses

Ein wesentliches Charakteristikum der Röntgenstrahlspektren besteht in der gleichmäßigen Zunahme entsprechender Frequenzen (entweder Linien oder Grenzen) bei verschiedenen Elementen mit wachsender Ordnungszahl. Das von Moseley aufgestellte Gesetz besagt, daß die

Digitized by Google

Quadratwurzeln entsprechender Frequenzen nahezu linear mit der Ordnungszahl anwachsen; es gilt allgemein für Hochfrequenzspektren, jedoch haben Bohr und Coster (114) nachgewiesen, daß eine mehr oder weniger plötzliche Neigungsänderung der Moseleyschen Geraden zwischen den einzelnen Perioden des natürlichen Systems einsetzt, was für niedere Frequenzen bisher erst wahrscheinlich gemacht ist. Es ist deshalb nicht angebracht, die niederen Spannungen entsprechenden Niveaus durch Extrapolation der gleichmäßig verlaufenden Moseleyschen Kurve zu bestimmen, obgleich Interpolationen an solchen Stellen mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden dürfen; nur dort, wo die Richtungsänderung einsetzt, ist die Interpolation nicht erlaubt. Fig. 13 zeigt ein Moseleysches Diagramm aus einer Arbeit von Bohr und Coster, in dem die Röntgenstrahlengrenzen aller Elemente eingetragen sind. Der Verlauf der Kurven ist bei den niederen Niveaus sehr unsicher, und eine der wichtigsten Aufgaben der kritischen Potentialmessungen ist in der Ergänzung der Röntgendaten im Niederspannungsgebiet zu sehen. Wir verwenden hier für die Röntgenniveaus die von Bohr und Coster (114) vorgeschlagene Bezeichnung, in welcher die einzelnen Niveaus jeder Gruppe nach abnehmenden Frequenzen durchgezählt sind. (Fig. 13 siehe S. 110.)

Weiche Röntgenstrahlen von festen Körpern

Die experimentellen Ergebnisse der Erforschung der Röntgenspektren zeigen, daß die kritischen Potentiale für die Erregung der charakteristischen Strahlung ohne Auflösung der Strahlung mit Hilfe eines Spektroskopes festgestellt werden können. Allein die Aufnahme der Intensitätsänderung der Gesamtstrahlung einer festen Antikathode mit der Spannung vermittelt die Kenntnis der gesuchten Werte. Die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Röntgenstrahlengrenzen in dem Gebiet, das für die Kristallgitter nicht mehr zugänglich ist, hat deshalb eine beträchtliche theoretische Bedeutung mit Ausnahme der oben erwähnten Möglichkeit, daß die Resonanzpotentiale von den Grenzen noch deutlich zu unterscheiden sind (siehe den ersten Teil, Abschnitt XVII). Die experimentelle Durchführung stößt indessen auf ernste technische Schwierigkeiten und erst in den letzten Jahren konnte man brauchbare Resultate erhalten. Zwischen den Ergebnissen verschiedener Beobachter bestehen noch weitgehende Unstimmigkeiten, sowohl was die allgemein beobachtete Erscheinung, als auch die Werte der kritischen Potentiale anbelangt. Kurth (117) erhält Kurven des lichtelektrischen Stromes in Abhängigkeit von der Spannung, die nahezu linear verlaufen und eine Richtungsänderung bei einem kritischen Potential aufweisen. Ähnliche Kurven wurden von Holtsmark (118) und von Horton, Andrewes und Davies (119) gefunden.

Digitized by Google

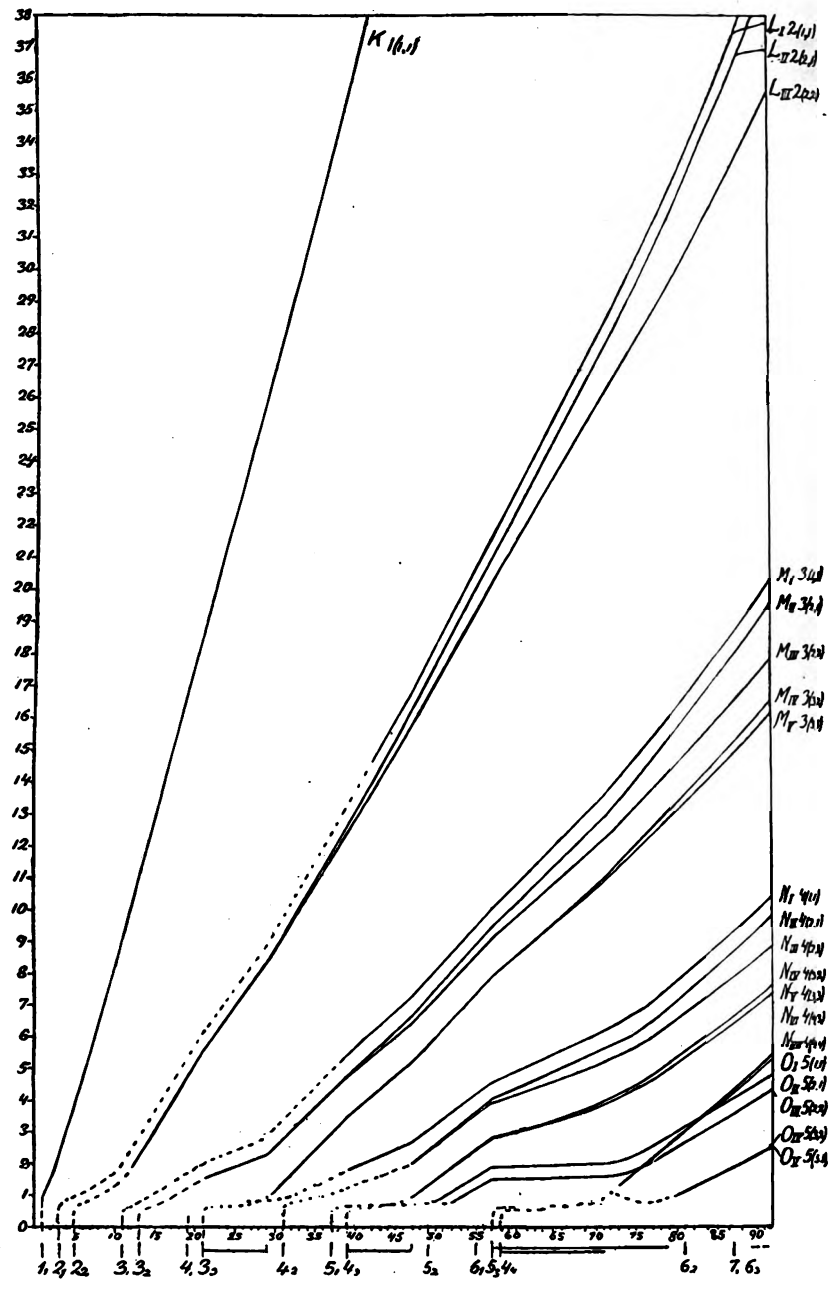


Fig. 13

Moseley-Diagramm aller Röntgenniveaus in der Darstellung von Bohr und Coster (114)

Digitized by Google

Hughes (120) erhält einerseits unter gewissen Bedingungen Kurven, die deutlich ihre Richtung ändern und andererseits (aus unbekanntem Grunde) Kurven, die eine kleine Unregelmäßigkeit ohne deutlich ausgeprägte Richtungsänderung zeigen. Die Stromspannungskurven von Mc Lennan und Clark (121) lassen sehr scharfe Diskontinuitäten erkennen, haben aber einen Verlauf, der in keiner Weise einfach zu erklären ist. Die Messungen von Kurth, die umfassendsten unter den bisher veröffentlichten, und die neueren Resultate von Horton und anderen verdienen bei der allgemeinen Einschätzung besondere Beachtung.

Die aus den Röntgenspektren berechneten Grenzen ergeben sehr übereinstimmende Werte für L_{II} und L_{III}, sind jedoch viel weniger zuverlässig für die niederen Spannungen entsprechenden M-Niveaus.

Die kritischen Potentiale der Gase, wie sie in den Tabellen 14, 15 und 16 enthalten sind, werden in den folgenden Tabellen zum Vergleich ebenfalls angeführt. Die Bestimmung dieser Potentiale bietet wohl weniger technische Schwierigkeiten, ihre Deutung ist jedoch mit größeren Unsicherheiten verknüpft als die Messungen an den festen Körpern.

Einige Werte für die niederen Spannungen entsprechenden Niveaus leichterer Elemente entstammen den von Robinson (112) mitgeteilten Messungen der Geschwindigkeiten von Photoelektronen (magnetisches Spektrum), die durch monochromatische Röntgenstrahlen ausgelöst wurden.

Die Geschwindigkeitsverteilung der lichtelektrischen Elektronen kann umgekehrt dazu benutzt werden, die Frequenz der erregenden Strahlung zu messen. Die Methode ist von Richardson und Bazzoni (122a) dazu verwendet worden, die Frequenz der von der Entladung in einem Gas oder Dampf ausgehenden Strahlung zu schätzen, indessen konnten sie keine Strahlung höherer Frequenz, als der Lichtbogengrenze zukam, feststellen. Kürzlich hat Lukirsky (122b) die Bremspotentiale von lichtelektrischen Elektronen gemessen, die durch die Strahlung einer Kohlenstoffantikathode ausgelöst wurden und findet deutlich das Vorhandensein der charakteristischen K-Strahlung. Das Potential 252 Volt zeigt eine Frequenz von $\frac{\nu}{N} = 18{,}6$ an, die mit den Resultaten der Tabelle 17 übereinstimmt.

Von Holweck (122) vorgenommene Messungen der Absorptionskoeffizienten dünner Schichten für die gesamte von Elektronen niederer Spannung angeregte Röntgenstrahlung ergeben Werte für einige Unregelmäßigkeiten der Absorption bei längeren Wellen.

Die von sogenannten „heißen Funken" erregten Spektren des äußersten Ultraviolett, die von Millikan und Bowen (123) photographiert wurden,

Digitized by Google

zeigen bei Bor, Kohlenstoff und Sauerstoff das Vorhandensein einer Grenzfrequenz der Emissionsspektren an, die in das Gebiet der niederen kritischen Potentiale dieser Elemente im festen Zustande fällt (siehe Tabelle 17).

Tabelle 17

Röntgenstrahlung der Elemente von Lithium bis Sauerstoff

I. Niveaus der K-Serie

Element	Anregungspotentiale						Andere Methoden	
	Kurth (117)	Holtsmarck (118)	Hughes (120)	Mc Lennan Clark, Levi (121–121a)	Mittel [3]) Volt	ν/N	Gase Tabelle 15	Holweck (122) Absorption
Li 3[e])	—	52,6	—	(37, 31,8)	52,6	3,88	50 ± 5	—
Be 4	—	95 ± 5	—	93 (78)	94	6,84	116,95	—
B 5	—	147 ± 3	148	147,1	147	10,9	186,155	180
C 6[a])	290	287 ± 3	(215)	262,5	288	21,3	272,234	275
N 7	—	—	—	—	—	—	374 (311)	—
O 8[b])	519	—	—	—	519	38,3	478	—

II. Niveaus der L-Serie[d])

Element	Kurth	Hughes	McLennan, Clark, Levi	Mittel Volt	Mittel ν/N	Millikan (123) Spektrum
B 5	—	24,5	23,5 (27,9)	24	1,77	> 18 Volt
C 6	33	34,5	33 (75)	34	2,51	> 34 Volt
O 8	50	—	—	50	3,70	> 53 Volt
F 9	—	—	62,7	62,7	4,63	

[a]) Richardson und Bazzoni (125) Kohlenstoff 286 Volt.

[b]) Robinson (112) aus der Geschwindigkeit der Photoelektronen 570 Volt.

[c]) Die Werte in Klammern sind nicht im Mittel inbegriffen.

[d]) Die von Mc Lennan und anderen für die L-Grenzen von Li und Be angegebenen Werte (13 und 17 Volt) müssen als fraglich betrachtet werden.

[e]) Rollefson (im Druck) gibt für Lithium die Potentiale 39,2, 43,07, 46,0 und 48,4 an, von denen er annimmt, daß sie der Anregung von der K-Schale nach den Bahnen 2_1, 2_2, 3 und ∞ entsprechen. Die Abstände befinden sich in naher Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage.

Bei der Diskussion ihrer Resultate betonen sie nachdrücklichst, daß die Linien mehrfach geladener Ionen bei diesen Spektren am deutlichsten in Erscheinung treten, so daß die anscheinend vorhandene Beziehung zu den

Digitized by Google

Röntgenniveaus der normalen Atome von zweifelhafter Bedeutung ist. Bei den Elementen Natrium, Magnesium, Aluminium und Calcium hat man Linien gefunden, die spezifischen Emissionsprozessen von Röntgenstrahlen zugeschrieben werden und anderseits Röntgengrenzen mit einer Genauigkeit berechnet, die bei weitem jede andere Methode übertrifft. Die diesen Berechnungen zugrunde liegende Theorie ist in einigen Fällen etwas fraglich, aber die offenbar genaue Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten für L_{II} und L_{III} bei Magnesium ist besonders überzeugend.

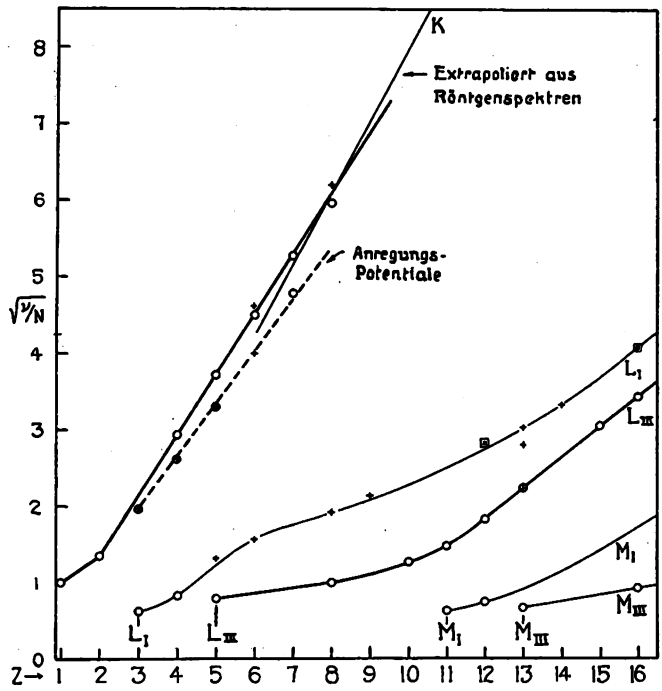


Fig. 14

Moseleydiagramm für die Anfänge der K-, L- und M-Niveaus. Die Kreise ergeben die Spektraldaten und die kritischen Potentiale der Gase. Die Kreuze bedeuten die kritischen Potentiale der festen Körper und die Quadrate aus Geschwindigkeitsmessungen der Photoelektronen erhaltene Werte

Tabelle 17 enthält die beobachteten Potentiale der festen Körper und Vergleichsdaten für die Elemente der ersten Reihe. Mit Ausnahme der wenigen in Klammern gesetzten Werte stimmen die Angaben der verschiedenen Beobachter befriedigend überein. Die Werte für die Gase sind von derselben Größenordnung, jedoch liegen die Abweichungen im allgemeinen außerhalb des wahrscheinlichen Fehlers. Die anderen Ver-

Digitized by Google

gleichsdaten sind beträchtlichen und außerdem unsicheren Fehlerquellen unterworfen. Einige Beobachter haben angenommen, daß die kritischen Potentiale der festen Körper Resonanzpotentiale[1]) sind und in den Moseleydiagrammen Fig. 14, 15 und 16 werden einige Potentiale in dieser Weise gedeutet (siehe Holtsmark [118]).

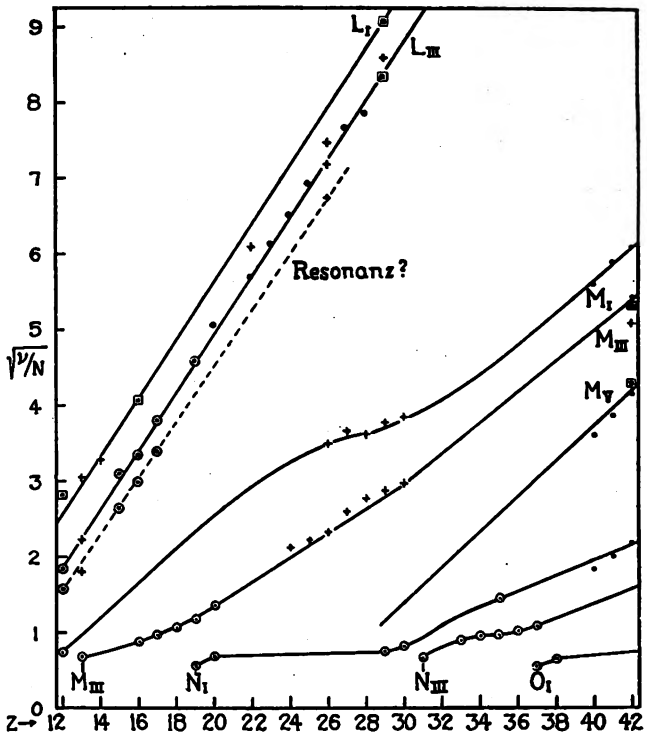


Fig. 15

Niveaus weicher Röntgenstrahlen von Magnesium bis Molybdän. Die Kreise ergeben aus den Spektren erhaltene Daten und die kritischen Potentiale der Gase. Die Kreuze sind die Anregungspotentiale der festen Körper, die Quadrate die lichtelektrischen Daten und die Punkte die aus den Röntgenstrahlspektren berechneten Grenzen

Tabelle 18 gibt die L-Niveaus für Elemente schwerer als Sauerstoff wieder. Es sind drei L-Grenzen vorhanden, von denen L_{II} und L_{III} nur in den Millikanschen Spektren aufgelöst werden können. L_I kann nicht aus den K-Emissionsspektren berechnet werden, da der mit Strahlung verbundene Übergang von L_I nach K nicht auftritt. In der Tabelle geben

[1]) Ein Röntgenstrahlresonanzpotential bedeutet die Annahme einer virtuellen Bahn, die in dem Röntgen-Energiediagramm keinen Ausdruck findet. Es wird durch K_α nicht bestimmt, könnte jedoch in einigen Fällen diesem Werte nahekommen.

Digitized by Google

Tabelle 18

L-Niveaus von Natrium bis Kupfer

Element	Potentiale von festen Körpern				Röntgenniveau	Röntgenstrahlen-Daten (114) ν/N	Anregung von Gasen Tabelle15 ν/N	Millikan (123) Spektren ν/N	Robinson (112) Lichtelektrische Geschwindigkeit ν/N
	Kurth (117)		Horton und andere (119)						
	Volt	ν/N	Volt	ν/N					
Na 11	—	—	—	—	L_{III}	—	2,2	—	—
	—	—	—	—	L_I	—	—	2.826?	—
Mg 12.....	—	—	—	—	L_{III}	3,50	3,40	3,381	—
	—	—	—	—	L_{II}	—	—	3,402	—
	—	—	—	—	L_I	(6,45)	—	4,298?	8,0
Al 13[a)b)d)]...	—	—	66	4,87	L_{III}	5,2	—	5,01	—
	123	9,11	107	7,91	L_I	(8,6)	—	6,04?	—
Si 14.....	150	11,05	—	—	L_I	—	—	—	—
P 15	—	—	—	—	L_{III}	9,9	9,30	—	—
S 16	—	—	—	—	L_{III}	11,8	11,2	—	—
	—	—	—	—	L_I	(16,7)	—	—	16,5
Cl 17.....	—	—	—	—	L_{III}	14,7	14,6	—	—
Ti 22	504	37,2	—	—	L_{III}	32,2	—	—	—
					L_I	(40,5)	—	—	—
			Rollefson (124)						
Fe 26[a)].....	757	55,9	697	51,5	L_{III}	52,2	—	—	—
	—	—	—	—	L_I	(63)	—	—	—
Cu 29	1002	74,1	—	—	L_{III}	69,8	—	—	69,7
	—	—	—	—	L_I	(82,5)	—	—	82,0

a) Holweck (122) erhält aus Absorptionsmessungen 64 ± 2 Volt, $\nu/N = 4{,}7$.

b) Horton, Andrewes und Davies geben einen anderen Wert an von 42 Volt, $\nu/N = 3{,}1$.

c) Rollefson findet zwei niedere Potentiale von 618 Volt, $\nu/N = 45{,}5$ und 637 Volt, $\nu/N = 47{,}0$. Seine Deutung weicht von der obigen ab.

d) Holweck (C. r., Bd. 180, p. 658—661 [1925]) gibt die L-Grenzen von sechs Elementen von Aluminium bis Argon an, die nach der Methode der Absorption der Gesamtstrahlung erhalten wurden. Seine Werte stimmen mit den aus den K-Spektren berechneten Grenzen $L_{II, III}$ überein.

wir einen Wert an, der unter der Annahme einer gewissen Regelmäßigkeit berechnet wurde, die für das ganze Gebiet gilt, in dem L-Spektren studiert sind. Kurths Resultate können als der unaufgelöste Effekt der drei

Digitized by Google

L-Niveaus gedeutet werden, von denen L_I bei den leichten Elementen und $L_{II, III}$ bei den schwereren Elementen vorherrscht. Horton und andere haben scheinbar die beiden Potentiale des Aluminiums getrennt, jedoch stimmen die verschiedenen Werte für L_I nicht besonders gut überein. Die von Millikan für L_I berechneten Werte sind viel niedriger als alle geschätzten.

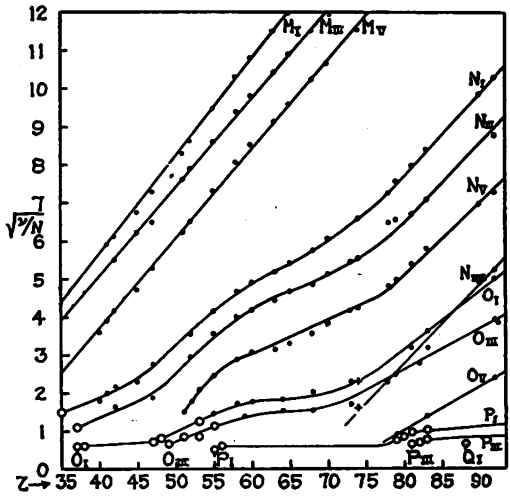


Fig 16

Weiche Röntgenstrahlen von Brom bis Uran. Die Punkte bedeuten Daten der Röntgenspektren, die Kreuze bedeuten die Werte von Bazzoni und Chu für Wolfram und die Kreise sind die Grenzen der Lichtbogenspektren und die Potentiale der Gase. In diesem Gebiet können einige relativistische Dubletts bei dem benutzten Maßstab aufgelöst werden, sie sind jedoch der Einfachheit halber weggelassen

Zahlreiche Werte der Potentiale im Gebiete der M-Grenze (Tabelle 19) stimmen durchaus nicht zusammen und die Röntgenstrahlendaten ergeben sehr ungenaue Werte für die Elemente leichter als Molybdän. Die Resultate von Horton und anderen sind ausgewählt worden, um den Verlauf der Kurven (Fig. 15) zu zeigen. Sie werden durch einige Ergebnisse von Miß Levi (121a) ergänzt.

Von den knappen Angaben über schwerere Elemente[1]) sind die von

[1]) Während dieser Abschnitt geschrieben wurde, erschien eine Arbeit von I. C. Boyce (Phys. Rev., Bd. 23, p. 575—580, 1924), in der Anregungspotentiale der Elemente Ta 73, W 74, Os 76, Ir 77, Pt 78 und Au 79 angegeben sind. Für jedes Element wurden sechs bis zehn kritische Potentiale von 30 bis 1300 Volt gefunden. Die meisten dieser Werte identifiziert Boyce mit einigen der zwölf N- und O-Niveaus, welche durch die Röntgenspektren vorausgesagt werden. Der Zusammenhang ist nicht überzeugend und es ist offenbar, daß die Erforschung der niederen Niveaus bei den schwereren Elementen auf besondere Schwierigkeiten stößt.

Digitized by Google

Bazzoni und Chu für Wolfram veröffentlichten von Interesse (128a). Beobachtet wurden Potentiale mit den mittleren Werten 71,5 und 34,0 Volt $\left(\frac{\nu}{N} = \bar{5},28 \text{ und } 2,50\right)$, während ziemlich zuverlässige Röntgenstrahlenwerte (114) $O_I = 5,2$ und $N_{VI, VII} = 2,5$ ergeben.

Tabelle 19

Kritische Potentiale im M-Grenzengebiet

Element	Potentiale von festen Körpern				Röntgenstrahlen Daten (114) M_{III}	Andere Daten ν/N
	Kurth (117)		Horton u. a. (119)			
	Volt	ν/N	Volt	ν/N		
K 19	—	—	—	—	—	1,4 (Tabelle 14)
Ca 20.....	—	—	—	—	—	$M_{III} = 1,810$
						$M_{II} = 1,839$[1])
Ti 22	145	10,7	—	—	(2,2)	
Fe 26.....	50	3,7	73	5,4	(4,0)	3,38[2]), 3,46[3])
	227	16,8	166	12,2	—	14,8[2]), 12,6[3]
Ni 28	—	—	104	7,7	(3,3)	8,7[4]), 5,9[5])
	—	—	178	13,1	—	18,1[4])
Cu 29	106	7,9	112	8,3	(5,2)	6,5
	297	21,9	193	14,3	—	
Zn 30	—	—	119	8,8	—	
	—	—	200	14,8	—	
Mo 42	—	—	—	—	29,7	26,3[7]), 18,3[6])
						28,4[6])

[a]) Millikan und Bowen aus den Funkenspektren (123).

[b]) Stuhlman findet mittels der Elektronenreflexion ebenfalls eine Reihe niederer Potentiale bei 3,3; 8,5; 10,4 und 24,3 Volt (siehe den ersten Teil, Abschnitt XIV) (127).

[c]) Rollefson (124) findet beim Studium der Anregung von festem Eisen kritische Potentiale bei 46,8; 81,7; 95,4; 111,2; 130,4; 140,9; 153,7; 160,1 und 171,1 Volt. Er nimmt an, daß alle Werte Resonanzpotentiale sind.

[d]) Holtsmark (118). Anregung des festen Körpers.

[e]) Mohler und Foote. Anregung des festen Körpers (128).

[f]) Robinson aus der Geschwindigkeit der Photoelektronen (112).

[g]) Richardson und Bazzoni. Anregung des festen Körpers (125).

Ergänzende Daten

Miß Levi (121a) gibt die folgenden Potentiale fester Körper: Cr 60,8 Volt, $\nu/N = 4,49$; Mn 67 Volt, $\nu/N = 4,95$; Co 92,2 Volt, $\nu/N = 6,81$; und 235,6 Volt, $\nu/N = 17,4$; Ni 79,6 Volt $\nu/N = 5,88$; 100,3 Volt, $\nu/N = 7,41$ und 354,8 Volt, $\nu/N = 26,2$.

Eine Arbeit von Miß Levi (Trans. Roy. Soc. Can., Bd. 18, III, p. 159—176 [1924]) enthält einige Daten, die in den Tabellen 17 bis 19 nicht angeführt sind und die für die ersten zwei Reihen des periodischen Systems mit denen anderer Beobachter übereinstimmen. Ihre Ergebnisse im Gebiet der M-Grenze sind dagegen nicht ganz sicher.

Digitized by Google

McLennan (121) und später Rollefson (124) haben ihre Werte kritischer Potentiale dahin gedeutet, daß sie in jedem Falle Anregungspotentialen und nicht Röntgengrenzen entsprechen würden. Sie geben für ihre Deutung, die der hier angeführten widerspricht, verständliche Gründe an. Indessen haben wir wegen der offenbaren Eigenart der kritischen Potentiale die Ansicht begünstigt, daß die stärker hervortretenden Anregungspotentiale im allgemeinen mit Röntgengrenzen verknüpft sind. Diese Maßnahme scheint insofern gerechtfertigt zu sein, als wir hierdurch verschiedene Daten zueinander in Beziehung setzen können, die von dem anderen Standpunkt aus miteinander gänzlich unvereinbar sind.

Energieniveaus und das Bohrsche Atommodell

In den vorangehenden Abschnitten haben wir nach Beziehungen zwischen den optischen oder den Röntgenserientermen und den kritischen Potentialen gesucht. Es bleibt noch das allgemeinere Problem, die Energieniveaus der normalen Atome mit den verschiedenen Arten von Elektronenbahnen zu verknüpfen, wie sie durch die Quantentheorie festgelegt sind. Das Bohrsche Atommodell (114, 126) vermittelt als einziges annehmbare Beziehungen zwischen den optischen Erscheinungen und denen des Röntgenspektrums. Die Theorie ist allerdings noch unvollständig, da Feinstruktur unterschiede (Dubletts, Tripletts usw. im optischen Spektrum und „relativistische Dubletts" im Röntgenspektrum) nicht mit inbegriffen sind. Es folgt daraus, daß nur zwei Quantenzahlen erforderlich sind; die Gesamtquantenzahlen und die azimutale Quantenzahl k. Die Gesamtquantenzahlen werden den Röntgenniveaus in folgender Weise zugeschrieben: dem K-Niveau n = 1, dem L-Niveau n = 2, dem M-Niveau n = 3 usw. Die verschiedenen möglichen azimutalen Zahlen unterscheiden die einzelnen Niveaus der L-, M- usw. Gruppe wie in Tabelle 20 gezeigt wird. Die hier benutzte Bezeichnung ist die von Bohr vorgeschlagene.

Tabelle 20

Quantenzahlen der Röntgenniveaus

Bohrs Bezeichnung	K	L_I	L_{III}	M_I	M_{III}	M_V	N_I	N_{III}	N_V	N_{VII}	O_I	O_{III}	O_V	P_I	P_{III}
n	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	6	6
k	1	1	2	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	1	2
Frühere Bezeichnung...	K	L_3	L_1	M_5	M_3	M_1	N_7	N_5	N_3	N_1	O_9	O_7	O_5	P_{11}	P_9

Optische Serienterme werden durch ihre azimutalen Quantenzahlen wie folgt charakterisiert: Scharfe Terme k = 1, Prinzipalterme k = 2, diffuse Terme k = 3 und Bergmannterme[1]) k = 4. Die totalen Quantenzahlen n entsprechender Serienterme sind bei verschiedenen Elementen

Digitized by Google

im allgemeinen nicht dieselben. Sie verknüpfen jedes normale und virtuelle Niveau mit dem Röntgenniveau, das dieselbe totale und azimutale Quantenzahl besitzt und umgekehrt erscheint jedes Röntgenniveau entweder als normale oder virtuelle Bahn in jedem Atom. Zunächst interessieren uns hauptsächlich die Normalniveaus und ihr folgeweises Auftreten in den Atomen mit zunehmender Ordnungszahl. Tabelle 21 enthält die

Tabelle 21

Elektronenzahlen in den Normalniveaus

	K	L_I	L_{III}	M_I	M_{III}	M_V	N_I	N_{III}	N_V	N_{VII}	O_I	O_{III}	O_V	P_I	P_{III}	Q_I
$N_k \rightarrow$	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4	5_1	5_2	5_3	6_1	6_2	7_1
1 H	1															
2 He	2															
3 Li	2	1														
4 Be	2	2														
5 B	2	2	1													
10 Ne	2	4	4													
11 Na	2	4	4	1												
12 Mg	2	4	4	2												
13 Al	2	4	4	2	1											
18 A	2	4	4	4	4											
19 K	2	4	4	4	4		1									
20 Ca	2	4	4	4	4		2									
29 Cu	2	4	4	6	6	6	1									
30 Zn	2	4	4	6	6	6	2									
31 Ga	2	4	4	6	6	6	2	1								
36 Kr	2	4	4	6	6	6	4	4								
37 Rb	2	4	4	6	6	6	4	4			1					
38 Sr	2	4	4	6	6	6	4	5			2					
47 Ag	2	4	4	6	6	6	6	6	6		1					
48 Cd	2	4	4	6	6	6	6	6	6		2					
49 In	2	4	4	6	6	6	6	6	6		2	1				
54 X	2	4	4	6	6	6	6	6	6		4	4				
55 Cs	2	4	4	6	6	6	6	6	6		4	4		1		
56 Ba	2	4	4	6	6	6	6	6	6		4	4		2		
79 Au	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	1		
80 Hg	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	2		
81 Tl	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	2	1	
86 Nt	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	4	4	
88 Ra	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	4	4	2

[1]) Im Original ist die in der englisch-amerikanischen Literatur übliche Bezeichnung Fundamentalterm gebraucht (D. Ü.).

Digitized by Google

Elektronenzahlen in jedem Niveau n_k für fast alle Elemente, deren Quantenzahlen in dem Bohrschen Modell vollständig festgelegt sind.

Das einzelne Elektron des Wasserstoffs ergibt das erste K-Niveau und bei Helium ist die K-Schale vollkommen mit Elektronen besetzt. Das Valenzelektron des Lithiums ergibt das erste Normal-L_I-Niveau, während die Lichtbogengrenze des Bors wahrscheinlich die erste L_{III}-Grenze bedeutet. Die L-Schale ist beim Neon vollständig. Fig. 14 zeigt ein Moseleydiagramm der Spektralterme und der kritischen Potentiale, die mit dem Beginn des K- und L-Normalniveaus verknüpft sind. Im Anschluß an Holtsmark (118) identifizieren wir einige kritische Potentiale — sowohl von festen Körpern, als auch von Gasen — mit Anregungspotentialen und verbinden auf diese Weise fast alle beobachteten Potentiale im K-Grenzengebiet. Die obere ausgezogene Linie ergibt die K-Grenze, während die gestrichelte Linie ein Anregungspotential bedeutet, das ein wenig kleiner als $K - L_{III}$ ist. Es dürfte die Energie messen, die erforderlich ist, um ein K-Elektron nach der unvollständigen L_{III}-Schale zu bringen. Es ist dies kein Resonanzzustand, weil das Auswahlprinzip den entsprechenden Strahlungsprozeß ausschließt.

Die L-Potentiale der festen Körper vom Bor bis zum Fluor entsprechen offensichtlich dem L_I-Niveau, während die Lichtbogengrenze des Sauerstoffs und das Ionisierungspotential des Neons L_{II} ergibt. Jenseits des Natriums nimmt L_{III} fast linear zu und sein Verlauf wird genau durch übereinstimmende, aus verschiedenen Quellen stammende Werte wiedergegeben. Fig. 15 enthält eine Reihe von Potentialen unterhalb von L_{III}, die durch eine gestrichelte Linie angedeutet sind. Dies dürften Anregungspotentiale sein. (Eine andere Möglichkeit wird von Mohler und Foote (100) erörtert.) Der Verlauf von L_I ist oberhalb des Schwefels ziemlich sicher, jedoch sind die kärglichen Angaben zwischen Fluor und Schwefel nicht übereinstimmend, so daß die Form der scharfen Krümmung, die in diesem Gebiet auftreten müßte, ziemlich unbestimmt ist. Im Falle der M_I-Linie, die bei Natrium und Magnesium beginnt, ist die Unsicherheit viel größer, denn die wenigen Punkte zwischen den Atomnummern 12 und 40 wurden willkürlich aus den widersprechenden Resultaten der Tabelle 19 ausgewählt. Die Punkte auf der Linie M_{III} zwischen den Ordnungszahlen 24 und 30 wurden in ähnlicher Weise ausgewählt, aber die Regelmäßigkeit der erhaltenen Kurve rechtfertigt in diesem Falle die Wahl. Der Beginn und der Verlauf von M_V oberhalb von $Z = 40$ ist noch unbestimmt. Da die M-Schale beim Kupfer vollständig ist, wird man einen regelmäßigen und nahezu linearen und parallelen Verlauf der M-Kurven oberhalb dieses Punktes erwarten. Die kritischen Potentiale der Gase und die Lichtbogengrenzen ermöglichen, das N_I- und das N_{III}-Niveau von dem Gebiet an

Digitized by Google

zu verfolgen, wo die Röntgenstrahlenwerte verläßlich sind, bis herunter zu ihrem Anfang als Normalniveau bei Kalium bzw. Gallium. Fig. 16 zeigt den Verlauf der N-Niveaus bei schwereren Elementen. Die N-Schale ist nicht vollständig bis zu dem Element 71, und der Beginn und der Verlauf der niederen N_V- und N_{VII}-Niveaus ist unbekannt, aber es ist sicher, daß N_V bei Silber ($Z = 47$) sehr tief liegen muß und möglicherweise liegt es noch niedriger als die Grenze des Bogenspektrums (O_I). In Abschnitt I wurde gefunden, daß das gemessene Ionisierungspotential des Silbers niedriger lag als die Bogengrenze. Vielleicht ergibt das erste Ionisierungspotential N_V und nicht die Grenze des Dublettspektrums.

Die Normalniveaus O_I und O_{III} können ebenfalls bis zu ihrem Beginn verfolgt werden, während der Verlauf von O_V unsicher ist. Auf P_I und P_{III} sind eine Reihe Punkte bekannt, dagegen ergibt die Lichtbogengrenze des Radiums nur einen einzigen Punkt von Q_I.

Die Kurven der Fig. 13 bis 16 veranschaulichen den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis der Energieniveaus normaler Atome. Es sollte indessen betont werden, daß der Verlauf der Kurven in vielen Fällen auf Grund der Bohrschen Theorie festgelegt worden ist und in dieser Richtung also keinen Beweis für die Theorie liefert. Die spektroskopischen Tatsachen stimmen, was die Serienbezeichnung der normalen Niveaus anbelangt, für die ersten drei Gruppen des periodischen System mit dem Bohrschen Schema überein, in den folgenden Gruppen ist jedoch die Übereinstimmung wenig zufriedenstellend.

Für die Messungen kritischer Potentiale liegt hier trotz ihrer begrenzten Genauigkeit ein weites Bestätigungsfeld offen, sie vermögen wertvolle Grundlagen für die Aufstellung von Beziehungen zwischen Spektren auf der einen und Normalniveaus auf der anderen Seite zu liefern.

V. Kritische Potentiale der Moleküle

Allgemeine Bemerkungen

Da die Daten über die kritischen Potentiale der Moleküle in der Hauptsache auf Messungen von Ionisation, Anregung und unelastischen Stöße beschränkt sind, müssen andere Erscheinungen — wie Dissoziation der Moleküle in Atome und Bildung negativer Ionen — bei der Deutung der Resultate in Rechnung gestellt werden. (Die Bildung negativer Ionen ist keine reine Molekulareigenschaft, obwohl es vorkommt, daß die Atome, die negative Ionen zu liefern vermögen, auch mehratomige Gase bilden können.)

Es gibt keine allgemeine Theorie des Molekülbaues, die uns bei der Deutung der Meßresultate zu leiten vermöchte. Die Molekülspektren besitzen Bandenstruktur, die in ihrem Aufbau der Struktur der Atomspektren unähnlich

Digitized by Google

ist und deshalb allgemein leicht erkannt wird. Dies dient uns als nützliches Kriterium, wenn wir feststellen wollen, ob ein Anregungspotential einem Molekül oder einem Atom zugeschrieben werden muß[1]).

Die allgemeine Quantenbeziehung zwischen der Frequenz und der Energiedifferenz des Anfangs- und des Endzustandes wird bei den Anregungsprozessen als gültig vorausgesetzt; wir müssen indessen auch die Möglichkeit anderer Energieänderungen im Auge behalten, die nicht in der Erregung von Strahlung und Ionisation inbegriffen sind. So rufen Elektronenstöße, die zu Dissoziation und Anregung eines Atoms führen, ein atomares Linienspektrum hervor, die Elektronenenergie wird jedoch in Dissoziationsarbeit sowohl als auch in Anregungsarbeit des Atoms übergeführt. In den vorangehenden Abschnitten benutzen wir Daten, die in mehratomigen Dämpfen erhalten wurden, um atomare Potentiale zu schätzen; dies ist dann erlaubt, wenn man annehmen kann, daß die Dissoziationsarbeit relativ klein ist.

Polare Moleküle

Die Chemiker unterscheiden zwei Klassen von Molekülen, die sie als polare und nichtpolare bezeichnen, obwohl die Meinungen darüber, wo die Trennungslinie zwischen beiden zu ziehen ist, voneinander abweichen. Die moderne Auffassung begünstigt die Ansicht, daß keine Trennungslinie existiert, sondern nur ein allmählicher Übergang stattfindet von dem äußersten polaren Typ wie den Alkalihalogeniden bis zu den typischen nichtpolaren Molekülen wie Stickstoff und Sauerstoff. Wir wollen vorläufig annehmen, daß ein ausgeprägter Unterschied besteht, da der ideale polare Typ relativ einfach theoretisch zu erfassen ist. Die zugrundeliegende physikalische Auffassung des polaren Moleküls ist die folgende. Ein Atom, welches Elektronenaffinität besitzt, kann ein Zusatzelektron in seinen Aufbau aufnehmen und so ein negatives Ion bilden. Dieses vermag ein positives Ion anzuziehen und auf diese Weise ein neutrales Ionenpaar zu bilden, das durch elektrische Kräfte zusammengehalten wird. In einigen Fällen können Daten angegeben werden, die zur Berechnung der Trennungsenergie des Ionenpaares notwendig sind. Dies ist das Ionisierungspotential des Moleküls im gasförmigen Zustande und wird nach den üblichen Methoden gemessen. Dem Experiment verbleibt noch die Aufgabe, zu zeigen, ob dies die einzige Art der Ionisation ist, die das Molekül zu erleiden vermag und ob ein so einfaches Modell wirklich den Tatsachen entspricht.

Die Wasserstoffhalogenide HR sind in dieser Beziehung am besten

[1]) Die wichtige Entwicklung der Quantentheorie der Bandenspektren benutzt so wenige besondere Annahmen über den Molekülaufbau, daß sie hier nicht betrachtet zu werden braucht.

Digitized by Google

untersucht. Die Ionisierungsarbeit, die zur Spaltung von HR in H^+ und R^- nötig ist, kann der Arbeit gleichgesetzt werden, deren man für die folgenden zu denselben Endprodukten führenden Prozesse bedarf:

Dissoziation von (HR) in $\frac{1}{2}H_2$ und $\frac{1}{2}R_2$ erfordert die Arbeit

$$Q_{HR}$$

Dissoziation von $\frac{1}{2}H_2$ und $\frac{1}{2}R_2$ in H und R erfordert die Arbeit

$$D_H \text{ und } D_R$$

Ionisation von H erfordert die Arbeit I_H.

Die exotherme Bildung des negativen Ions ergibt als exothermer Prozeß die Energie E_R.

Somit ist die Ionisierungsarbeit

$$I_{HR} = Q_{HR} + D_H + I_H - E_R.$$

Alle Größen auf der rechten Seite mit Ausnahme von E_R können nach direkten Methoden bestimmt werden. Born (129) leitet aus seiner Theorie der Gitterenergie der Salze Werte für E_R ab, die indessen ziemlich großen Fehlern unterworfen sind. Messungen der Ionisierungspotentiale der Halogenwasserstoffe sind von Foote und Mohler (130), Knipping (131) und Mackay (132) ausgeführt worden. Ihre in Tabelle 22 erhaltenen Ergebnisse stimmen sehr befriedigend mit dem Wert, der aus thermodynamischen Daten abgeleitet ist, überein. Wie üblich, sind alle Energien in Volt ausgedrückt unter Verwendung der Beziehung

$$\text{Volt pro Molekül} = \frac{10^0 \text{ cal pro Grammol}^{1)}}{23070}$$

Tabelle 22

Ionisation der Halogenwasserstoffe

Verbindung	Chemische Daten[a]) (Volt)						Beobachtete Ionisation		Foote und Mohler (130)
	Q_{HR}	D_H	D_R	I_H	E_R	I_{HR}	Knipping (131)	Mackay (132)	
HCl	0,95	1,82	1,5	13,54	4,1	13,7	13,7	13,8	14,0
HBr	0,53	1,82	1,0	13,54	3,8	13,1	13,3	13,2	—
HJ	0,07	1,82	0,8	13,54	3,5	12,7	12,7	12,8	—

[a]) Wie sie im „Origin of Spektra" enthalten sind, außer daß D_{Cl} durch einen neueren Wert von Trautz (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 122, p. 81, 1922) ersetzt worden ist. E_{Cl} ist aus den Daten für KCl berechnet und dann um denselben Betrag geändert. Es ist zu beachten, daß D_H und D_R sich auf das Atom beziehen und nicht auf das Molekül, wie es gewöhnlich in den Tabellen geschieht.

[1]) Als Kalorie ist also die zur Erwärmung von 1 g Wasser von 10° C nötige Wärmemenge benutzt.

Digitized by Google

Da diese zahlenmäßige Übereinstimmung die einfache Dipoltheorie unterstützt, wird einer direkten Bestimmung der Art von Ionen, die bei niederen Spannungen auftreten, mit Interesse entgegengesehen. Die Kanalstrahlenanalyse der Ionen bei der Hochspannungsentladung (133) beweist die Gegenwart von HCl^+, von H^+ und Cl^-, aber das molekulare Ion dürfte bei einem zweiten höheren Ionisierungspotential gebildet werden. Unveröffentlichte spektroskopische Untersuchungen von Duffendack deuten an, daß in der Nähe der Lichtbogenspannung (13 Volt) keine sichtbare Strahlung zu bemerken ist. Wasserstoff- und Chlorlinien sowie ein Bandenspektrum erscheinen zwischen 40 und 70 Volt.

Die Ionisierungspotentiale der Alkalihalogenide können berechnet werden (134) unter Verwendung der Bildungsenergie der festen Salze durch die Einwirkung von Cl_2 auf das feste Metall, der Verdampfungswärmen des festen Metalls und des Salzes, des Ionisierungspotentials des Metallatoms im dampfförmigen Zustand und der Dissoziationsarbeit und Elektronenaffinität der Halogene. Tabelle 23 gibt diese berechneten Werte. Versuche, die zur Prüfung dieser Daten mittels elektrischer Messungen (135) unternommen wurden, waren erfolglos. Die Temperaturen, die nötig sind, um einen genügenden Dampfdruck hervorzurufen, verursachen anscheinend thermische Ionisation, die alle Ionisationseffekte durch Elektronenstoß zu verdecken vermag. Der Beweis für die Existenz des Ionisationsprozesses, bei dem Na^+ und Cl^- entsteht, liegt in der Tatsache, daß elektrische und thermische Erregung von NaCl-Dampf kein charakteristisches Spektrum der Verbindungen ergibt.

Tabelle 23

Ionisierungspotentiale der Alkalihalogenide aus thermochemischen Daten (134)

Verbindung	Berechnete Ionisierungspotentiale		
	Cl	Br	I
LiR	7,4	7,2	6,3
NaR	6,05	5,8	5,6
KR	5,5	5,25	5,0
RbR	5,5	5,15	4,9
CsR	5,2	4,9	4,6

In derselben Weise kann man die Ionisierungspotentiale berechnen (136), die zur vollständigen Dissoziation zweiwertiger Verbindungen erforderlich sind, wie z. B.

$$H_2S \longrightarrow 2H^+ + S^-$$

und

$$ZnCl_2 \longrightarrow Zn^{++} + 2Cl^-.$$

Digitized by Google

Die erhaltenen Werte sind von der Größenordnung von 20 bis 30 Volt und in allen untersuchten Fällen ist das erste Ionisierungspotential viel niedriger. Einige experimentelle Ergebnisse für diese Klasse von Molekülen sind in den verschiedenen Daten der Tabelle 29 enthalten. Es findet sich dort noch eine Abart der möglichen Ionisierungstypen, die von der vollständigen Dissoziation verschieden ist. So könnte $ZnCl_2$ ionisiert werden zu $ZnCl_2^+$ und einem Elektron oder zu $ZnCl^+$ und Cl und einem Elektron oder zu $ZnCl^+$ und Cl^- und wir kennen bisher keinen brauchbaren Weg, um zwischen diesen Möglichkeiten entscheiden zu können [1]).

Die Emissionsspektren der Halogenide der zweiten Gruppe weisen im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden charakteristische Bandenspektren im Sichtbaren und Ultravioletten auf, die es ebenfalls wahrscheinlich machen, daß eins der Ionisationsprodukte ein positives Molekülion ist.

Grimm und Herzfeld (137) zeigten, daß die möglichen Wertigkeiten von Metallen und die Stabilität ihrer Verbindungen rein durch Energiebetrachtungen in der hier benutzten Art vorausgesagt werden können. Bei der Berechnung werden die Ionisierungspotentiale von Metallatomen und Ionen verwendet, so daß umgekehrt die Ionisierungspotentiale berechnet werden können, wenn die vollständigen thermochemischen Daten bekannt sind.

Viele Verbindungen (wahrscheinlich die Mehrzahl) können nicht aus positiven und negativen Ionen, die durch ihre gegenseitige Anziehung zusammenhalten, aufgebaut werden; für ihren Aufbau gibt es noch keine befriedigende Theorie. Statische chemische Modelle können zu zahlenmäßigen Berechnungen nicht herangezogen werden und stehen im Wider-

---

[1]) Eine kürzlich erschienene Arbeit von V. Kondratjeff und N. Semenoff (ZS. f. Phys., Bd. 22, p. 1—8[1924]) enthält vorläufige Resultate über $\frac{e}{m}$ Bestimmungen an Ionen, die bei einer niedergespannten Entladung in $HgCl_2$- und HgJ_2-Dampf gebildet werden. Cl^- und J^- entstehen zuerst bei 11 ± 1 Volt. Das erste Ionisierungspotential des $HgCl_2$, wie es von Foote und Mohler gemessen wurde, ist 12,1 Volt. Positive Ionen HgJ_2^+, HgI^+ und Hg^+ und Hg^{++} sind anscheinend bei höheren Spannungen vorhanden, was die Vermutung nahelegt, daß alle Typen von Dissoziation auftreten. — Mohler gibt neuerdings (im Druck) eine Methode an zur Messung der Bildung negativer Ionen durch Elektronenstöße als Funktion des angewandten Potentials und erhält dabei in Quecksilber, Jod, Quecksilberchlorid und Chlorwasserstoff die folgenden Resultate. Oberhalb des Ionisierungspotentials werden in allen Fällen einige negative Ionen erzeugt, jedoch ist ihre Zahl bei kleinen Drucken und Stromstärken sowohl für polare als auch für nicht polare Moleküle zu vernachlässigen im Verhältnis zu dem positiven Ionenstrom. Man muß hieraus trotz der aus Tabelle 22 ersichtlichen numerischen Übereinstimmung schließen, daß die Elektronenstöße direkt eine Ionisation durch Dissoziation hervorrufen, sondern, daß die Erzeugung von negativen Ionen in der Gasentladung noch einen zweiten Vorgang mit einschließt: möglicherweise handelt es sich um Stöße zweiter Art.

Digitized by Google

spruch mit der physikalischen Erkenntnis des Atombaues. Die von Bohr 1914 für Moleküle des Typus H_2, N_2, O_2 usw. vorgeschlagenen Modelle sind endgültig widerlegt, obgleich das Wasserstoffmodell eine große Zahl physikalischer Eigenschaften annähernd genau wiedergibt. Es macht den Eindruck, als ob die zweiatomigen Moleküle aus positiven Ionen und Elektronen bestehen, deren Bahnen beiden Ionen gemeinsam sind, obwohl nicht in der einfachen ursprünglich vorgeschlagenen Art der Anordnung.

Vorläufig können wir nur die experimentellen Ergebnisse vorweisen.

Wasserstoff

Die mit den Elektronenströmen im Wasserstoff verbundenen Erscheinungen sind vielfach untersucht worden und die Resultate einer Anzahl von Beobachtern, welche die verschiedensten Methoden anwendeten, sind in Tabelle 24 enthalten. Sie zeigen befriedigende Übereinstimmung bei den Potentialmessungen, obwohl auch nicht zwei Beobachter ihren Werten dieselbe Deutung geben.

Tabelle 24

Kritische Potentiale des Wasserstoffs[a)]

Nr.	(138) Horton und Davies	(139) Olmstead	(140,141) Mohler, Foote u. Kurth	(142) Boucher	(143) Krüger	(144) Davis u. Goucher	(145) Bishop	(132) Mackay	(146) Smyth (s.d.Text)
1	10,2AR	10,1 AR	10,4 S	10,1 R	—	—	—	—	—
1′	—	—	—	—	10,8 I,R	11,0 I, R	11,0 I, R	—	—
2	11,9S, R	11,5 I, R	12,0 S	—	—	—	—	—	—
3	—	12 2 AR	—	—	—	—	—	—	—
4	12,6 R	12,9 R	—	—	12,9 R	13,6 R	—	—	—
5	13 5 A I	13,6 A I	—	13 6 A I	—	—	—	—	—
6	15,9 I	16,0 I	16,0 I	15,6 I	16,4 I	15,8 I	15,8 I	15,8 I	(16,0)H_2^+ 20,2 H^+
6′	—	—	—	—	—	—	—	—	
7	—	—	20,8 S	—	—	—	—	—	—
8	22 8 S	—	22,4 S	—	—	—	—	—	—
9	26,1 R	—	—	—	—	—	—	—	—
10	29,4 I	—	—	—	29,7 I	—	—	—	—

[a)] Die Symbole für die verschiedenen Arten von Potentialen sind die folgenden: A atomare Potentiale; I Ionisation; S unelastischer Stoß; R Anregung.

Wir haben die Ergebnisse von Olsen und Glockler (147) über Anregungspotentiale in Wasserstoff aus der Tabelle fortgelassen, weil es unmöglich scheint, sie mit den übrigen angegebenen Potentialwerten zu verknüpfen. Sie haben — anscheinend mit der größten Genauigkeit — neun

Digitized by Google

kritische Potentiale zwischen 14,9 und 16,7 Volt gemessen. Sechs dieser Potentiale sind um 3,16 Volt größer als das zweite bis sechste Resonanzpotential und das Ionisierungspotential des atomaren Wasserstoffs (siehe Tabelle 1) und es ist anzunehmen, daß sie die zur Dissoziation des Moleküls und zur Anregung eines der Atome erforderliche Arbeit bestimmt haben. Drei andere Potentiale bei 14,86, 15,35 und 15,62 Volt werden der molekularen Anregung ohne Dissoziation zugeschrieben. Es geht aus den veröffentlichten Kurven ohne weiteres hervor, daß der Fehler beim Anbringen der Korrektion für die Anfangsgeschwindigkeiten groß sein muß im Verhältnis zu der Genauigkeit, mit der die Intervalle zwischen den kritischen Potentialen gemessen wurden, aber auch so ist die Unstimmigkeit zwischen diesen und anderen Ergebnissen rätselhaft.

Die Ergebnisse von Olmstead (Tabelle 24) beruhen auf Anregungs- und Ionisationsmessungen, bei denen atomare Potentiale durch ihre wechselnde Größe bei verschiedenen Graden der Dissoziation erkannt wurden (siehe Abschnitt I, atomarer Wasserstoff und den ersten Teil, Abschnitt XIII). Die Feststellung atomarer Effekte ist ziemlich eindeutig. Eine geringe Ionisation bei 13,5 Volt wird von fast allen Beobachtern gefunden und wird durch eine schwache Dissoziation des H_2 an der Glühkathode erklärt.

Die Daten von Smyth beruhen auf Beobachtungen der $\frac{e}{m}$-Werte von Ionen, die bei niederen Spannungen erzeugt wurden (siehe den ersten Teil, Abschnitt XIV). Er zeigt, daß die bei 16 Volt erzeugten Ionen H_2^+ sind, während atomare Ionen bei 20,2 Volt auftreten, aber selbst bei viel höheren Potentialen relativ wenige — vorausgesetzt, daß Sekundäreffekte vermieden werden. Er hat indessen gefunden (unveröffentlichte Arbeit), daß Atomionen durch Zusammenstoß von Molekülionen mit anderen Molekülen zustande kommen, so daß bei irgendeinem Potential oberhalb von 16 Volt Bedingungen erhalten werden können, bei denen die Ionen, welche die Auffangelektrode erreichen, in der Hauptsache atomare sind, untermischt mit merklichen Mengen von H_3^+-Ionen. Diese Resultate beeinträchtigen die früher gegebene Deutung der Wasserstoffpotentiale, da fast alle den 16 Volt-Wert mit der Energie gleichsetzten, die zur Dissoziation von H_2 und Bildung eines Atomions erforderlich ist. Die von Smyth entdeckten Sekundäreffekte erklären manche anscheinend vorhandene Unstimmigkeit der experimentellen Ergebnisse.

Die Dissoziationsarbeit so wie sie von Langmuir (148) bestimmt wurde, beträgt 3,5 Volt pro Molekül. Der Prozeß $H_2 \longrightarrow H^+$ plus H plus ein Elektron erfordert also eine Energie von 17,1 Volt. Das Ergebnis von Smyth zeigt, daß die Elektronenstöße Atomionen nicht durch diesen direkten

Digitized by Google

Prozeß bilden, sondern durch eine Erregung, die ungefähr drei Volt Überschußenergie erfordert. Würde durch Elektronenstoß Dissoziation allein hervorgerufen, so müßte sich dies durch unelastische Zusammenstöße bei 3,5 Volt zeigen. Ein solcher Vorgang wurde nicht beobachtet, was man als weiteres Beispiel dafür ansehen kann, daß Elektronenstöße nicht wirksam sind, um die erforderliche Energie aufzubringen. Aakesson (149) hat indessen Geschwindigkeitsverluste von ungefähr 3,8 Volt bei Elektronen mit Anfangsgeschwindigkeiten von 8 bis 40 Volt beobachtet. Von Aakesson beobachtete Geschwindigkeitsverluste bei 12 und 24 Volt sind aller Wahrscheinlichkeit nach nicht Vielfache von 3,8 Volt, sondern Anregungsstufen, wie sie in Tabelle 24 gegeben werden.

Hughes (150) und Rusk (151) haben die Dissoziation von H_2 durch Elektronenstoß studiert, indem sie die Wegnahme von einatomigem Wasserstoff durch aufeinander folgende chemische Reaktionen bestimmten. Sie schätzen 13 bzw. 12 Volt als kleinstes Potential, das einen meßbaren Effekt gibt. Dieses kann mit Nr. 4 der Tabelle 24 identifiziert werden, aber ihre Resultate lassen vermuten, daß die Grenze niedrigster Spannung ein feststehendes kritisches Potential nicht messen dürfte.

Tabelle 25

Deutung der H_2-Potentiale

Nr.	Mittelwert des Potential	Gemessene Effekte	Art der Anregung
1	10,3	Unelastischer Stoß	Angeregter H_2 (metastab.)?
2	11,9	Unelastischer Stoß, Anregung, Ionisation, schwach?	Angeregter H_2
		Offensichtlich von Resonanzphänomenen herrührend	
4	12,9	Starke Anregung, Dissoziation? Kontinuierliches Spektrum?	$H_2 \rightarrow H$ u. angeregt. H?
6	15,9	Starke Ionisation, Viellinienspektrum (Balmer Linien als indirekter Effekt)	H_2^+
6′	20,2	Bildung von H^+	
9	26,1	Steigende Anregung	$H_2 \rightarrow H^+$ u. angeregt. H?
10	29,5	Steigende Ionisation	$H_2 \rightarrow 2H^+$

Aus 4, 9 und 10 und atomaren Werten erhält man als Dissoziationsarbeit 2,5.

Langmuirs Messung der Dissoziation an glühendem Wolfram ergibt als Dissoziationsarbeit 3,5 Volt.

Aakesson findet einen Geschwindigkeitsverlust von 3,8 Volt.

Digitized by Google

Das sogenannte Viellinienspektrum des Wasserstoffs, das alle Linien umfaßt mit Ausnahme derer, die durch die Theorie des Atoms erklärt werden, wird den Molekülen und Molekülionen zugeschrieben. Es besteht wenigstens zum Teil aus Banden, deren Struktur zu unklar ist, um eindeutige Feststellungen zu erlauben. Spektroskopische Beobachtungen der Entladungen bei niederer Spannung (138, 152, 153 und 154) deuten an, daß bei 16 Volt das Viellinienspektrum ebenso wie das aus wenig atomaren Linien bestehende erscheint. Die Intensität der atomaren Linien variiert mit der Stromstärke und dem Gasdruck in einer Weise, die deutlich erkennen läßt, daß sie durch Sekundäreffekte und nicht durch Zusammenstöße von Elektronen mit H_2-Molekülen angeregt werden. Ein Teil des Viellinienspektrums, der bei ungefähr 15 Volt auftritt (153), enthält alle von Fulcher in der ersten Gruppe geordneten Linien, während eine zweite Art von Linien bei 16,0 Volt relativ schwach ist und im Verhältnis zur Fulchergruppe kräftig hervortritt, wenn das Potential vergrößert wird. Hughes und Lowe (155) haben quantitative Messungen dieser Intensitätsbeziehungen ausgeführt.

Unterhalb des Anregungspotentials für das sichtbare Linienspektrum beobachteten Horton und Davies (138) ein schwaches, blaugefärbtes, kontinuierliches Spektrum, das bis zu 13,5 Volt bestehen bleibt. Sie vermuten, daß Wert 4, Tabelle 24, das entsprechende kritische Potential angibt und schreiben versuchsweise die Strahlung der Wiedervereinigung der Atome zu.

Wert 1 und 2 der Tabelle 24 wurden nach der Teilstrom-, Anregungs- und Ionisierungsmethode gemessen. Die Anregung einer Spur von atomarem Wasserstoff kann die bei 1 beobachtete Strahlung erklären, jedoch die nach der Teilstrommethode erhaltenen Kurven zeigen zweifellos an, daß der molekulare Wasserstoff ebenfalls Anregungsspannungen in der Nähe dieser Potentiale haben muß, da alle unelastischen Zusammenstöße[1]) nahe bei 10 oder 12 und 20 oder 22 Volt zustandekommen. Bei den Messungen wurde eine lichtelektrische Elektronenquelle verwendet, um thermische Dissoziation (140) vollkommen zu vermeiden. Das niedere Potential dürfte der Anregung eines metastabilen Zustandes von H_2 entsprechen. Die Beobachtung einer schwachen Ionisation in der Nähe des Wertes 2 kann nur schwierig mit den übrigen Erscheinungen in Einklang gebracht werden, obwohl sie von verschiedenen Beobachtern gefunden wurde. Frühere Erklärungsversuche für diese Ionisation enthalten Annahmen, die

[1]) Daß der Abfall der Kurven bei 16 Volt ein sekundärer Effekt einer Bogenzündung ist und nicht einem unelastischen Zusammenstoß zugeschrieben werden darf, geht aus einem Vergleich mit Kurven hervor, die bei verschiedenen Stromdichten aufgenommen sind.

Digitized by Google

mit den Resultaten von Smyth im Widerspruch stehen. Horton und Davies finden, daß die Anregung bei 11,9 Volt im Gegensatz zu der stärkeren bei 12,9 Volt durch Resonanz bis an die Elektroden gelangt, die vor der direkten Strahlung der Entladung geschützt sind. Das Anregungspotential 4 scheint, wie oben festgestellt wurde, mit der Dissoziation von H_2 verbunden zu sein. Horton und Davies vermuten, daß es die Energie mißt, die erforderlich ist, um H_2 zu dissoziieren und den ersten Resonanzzustand des atomaren Wasserstoffs anzuregen; aber der so für die Dissoziationsarbeit abgeleitete Wert von 2,6 Volt stimmt mit dem von Langmuir angegebenen nicht überein. Die Werte Nr. 7 und 8 wurden durch unelastische Stöße gemessen und sind aufeinanderfolgenden Zusammenstößen zuzuschreiben. Tabelle 25 faßt die Deutung der Wasserstoffpotentiale nochmals zusammen und enthält die von Horton und Davis für Nr. 9 und 10 gegebenen Erklärungen. Diese beiden Werte sind bei niederen Drucken noch nach der Smythschen Methode beobachtet worden, was eine ganz andersartige auf folgeweisen Zusammenstößen beruhende Erklärung nahelegt. Es besteht bis jetzt noch kein befriedigender Beweis dafür, daß die elektrischen Messungen wirklich die Dissoziationsarbeit ergeben.

Die Kanalstrahlenanalyse (133) der Ionen, die bei der Hochspannungsentladung gegenwärtig sind, zeigt, daß H^+, H_2^+, H_3^+, H^- und H_2^- auftreten. Die Gegenwart negativer Ionen deutet an, daß sowohl Atome als Moleküle Elektronenaffinität besitzen. Augenscheinlich hat das Molekül diese Affinität nur im angeregten Zustand, denn die Experimente zeigen, daß unter den Bedingungen, bei welchen die Diffusion von Ionen gemessen werden kann (bei vollständiger Abwesenheit von Entladung) die negativen Träger Elektronen sind (164). Die Ergebnisse von Smyth weisen darauf hin, daß die Bildung von H_3^+ durch hohen Gasdruck begünstigt wird. Die Existenz von relativ unstabilen, neutralen H_3-Molekülen ist in einer Reihe von Versuchen von Wendt (156) und anderen nachgewiesen worden[1]).

Stickstoff

Tabelle 26 umfaßt eine Anzahl von Messungen kritischer Potentiale in Stickstoff. Den Schlüssel zur Deutung der Resultate gibt die kürzlich

[1]) Messungen von Smyth (im Druck) mittels der Kanalstrahlenanalyse von Wasserstoffionen zeigen, daß die besprochenen Ergebnisse unrichtig gedeutet sind. Der Primäreffekt besteht in der Erzeugung von H_2+-Ionen durch den Elektronenstoß. H+- und auch H_3+-Ionen rühren von den Zusammenstößen der H_2+-Ionen mit anderen Molekülen her. Im Hinblick auf dieses Ergebnis ist die in Tabelle 25 gegebene Deutung der Werte 6,9 und 10 wohl unrichtig. Nach den neuesten Untersuchungen ist es wahrscheinlich, daß die Ergebnisse der Kanalstrahlenanalyse an Stickstoff und Sauerstoff ebenfalls falsch gedeutet wurden, und daß die Erzeugung atomarer Ionen auf Stöße zweiter Art zurückzuführen ist; jedenfalls gibt es kein gut bekanntes Beispiel einer Dissoziation durch Elektronenstoß.

Digitized by Google

erschienene Arbeit von Smyth (erster Teil, Abschnitt XIV und Fig. 15b, c und d). Die empfindlichsten und wahrscheinlich genauesten Potentialmessungen stammen von Brandt.

Tabelle 26
Kritische Potentiale von Stickstoff

(157) Smyth Ionisierung und e/m	(159) Brandt Anregung und Ionisierung	(158) Smyth Anregung und Ionisierung	(160) Davis und Goucher Anregung und Ionisierung	(141) Mohler und Foote Unelastischer Stoß und Ionisierung	(142) Boucher Unelastischer Stoß und Ionisierung	(132) Mackay Ionisierung
	7,2	6,29	7,5	—	—	—
	bis 8,5	7,3?	—	—	—	—
	(15 Punkte)	8,29	9,0	8,18	8,4	—
(17) N_2^+.....	16,95	(18)	18,0	16,9	15,8	16,3
24,1 N^{++}.....	24,6	—	—	—	—	—
27,7 N^+.....	29,9	—	—	—	—	—

Andere Ergebnisse: Aakesson (149) Unelastischer Stoß bei 1,7 Volt; Geschwindigkeitsverlust bei 7,1 Volt. Der erste Wert (ohne Korrektion für die Anfangsgeschwindigkeiten) ist sicher ungenau und durch andere Untersuchungen nicht bestätigt.

Die Anregungspotentiale von Brandt deuten das Vorhandensein einer Reihe von Energieniveaus an, die den einzelnen Linien einer Bande zukommen dürften, die zwischen 1700 und 1400 Å liegt. Das Potential für den unelastischen Stoß ist offenbar mit diesen Anregungspotentialen verknüpft und stimmt fast genau mit dem höheren Anregungspotential, das von Smyth gemessen wurde, überein[1]). Das Studium der Anregungsstufen des sichtbaren und langwelligen ultravioletten Stickstoffspektrums (152, 161, 162) zeigt das Auftreten des ersten und zweiten positiven Bandenspektrums unterhalb des Ionisierungspotentials und der negativen Banden etwas oberhalb des ersten Ionisierungspunktes. Linienspektren im Sichtbaren erscheinen nahe bei 70 Volt bei geringen Stromdichten und bei 30 Volt, wenn große Stromstärken angewendet werden.

Das Stickstoffmolekül ist außergewöhnlich stabil. Langmuir (148) findet, daß die Dissoziation bei weißglühendem Wolfram praktisch unmeßbar ist und schätzt die Dissoziationsarbeit pro Molekül zu mehr als 10 Volt. Hughes (150) findet keine Andeutung von Dissoziation durch Elektronenstoß unterhalb des Ionisierungspotentials und Duffendack (152)

[1]) Dieses Potential entspricht fast genau einem starken ultravioletten Paar von Linien bei λ 1493 — 5Å, die ein Potential von 8,27 Volt ergeben. Wir versuchen nicht, dies zu erklären, aber im Hinblick auf ein ähnliches Zusammentreffen bei Wasserstoff dürfte die Annahme eines Zufalles unwahrscheinlich sein.

Digitized by Google

erhält in Stickstoff kein Linienspektrum unterhalb von 30 Volt selbst bei Temperaturen, wie sie in einem Wolframofen erreicht werden können. Smyth gibt Messungen der relativen Anzahl verschiedener Arten von Ionen an, die bei wechselnden Spannungen auftreten; sie zeigen, daß das Verhältnis von N^+ zu N^{++} bis u 400 Volt herauf sehr klein ist. Dies erklärt die hohen Werte der zur Anregung des Linienspektrums und damit zur Dissoziation nötigen Potentiale. Smyth vermutet — aber unter Vorbehalt —, daß 27,7 Volt der Dissoziationsarbeit D_N plus dem zweifachen Ionisierungspotential I_N des Atoms entsprechen. Nimmt man $D_N = 6$ Volt, so ergibt sich I_N zu 10,8 Volt. Dieser Wert des Ionisierungspotentials stimmt mit dem durch Interpolation der L_{III}-Kurve (Fig. 14) angedeuteten Werte überein. In ähnlicher Weise können wir erwarten, daß 24,4 Volt die zur Dissoziation plus doppelter Ionisation des Atoms erforderliche Energie mißt, d. h. $24{,}4 = D_N + I_N + I_N{}^+$; mit den obigen Werten von D_N und I_N ergibt dies $I_N{}^+ = 7{,}6$ Volt. Das ist unmöglich, denn das Ionisierungspotential eines Ions ist immer größer als das des normalen Atoms. Smyth sieht die anscheinende Lösung der Schwierigkeit darin, daß N^{++} von aufeinanderfolgenden Stößen herrührt.

Er findet auch bei seinen $\frac{e}{m}$-Messungen negative Ionen, eine Andeutung von N_2^-, aber keine N^--Ionen. Dies legt die Vermutung nahe, daß entweder normale oder angeregte Stickstoffmoleküle Elektronenaffinität besitzen. Wie bei Wasserstoff lassen die Messungen der Elektronenbeweglichkeit (164) keine Bildung negativer Ionen erkennen, woraus wir schließen, daß das angeregte Molekül mit Elektronenaffinität behaftet ist.

Eine der interessantesten Erscheinungen bei der elektrischen Entladung in Stickstoff ist die Bildung von „aktivem Stickstoff", der an einem schwachen Leuchten erkannt wird, das einige Sekunden oder sogar Minuten nach Wegnahme des Potentials anhält. Das Spektrum dieser Leuchterscheinung zeigt die bei niederen Spannungen auftretende zweite positive Bande. Diese Tatsache läßt vermuten, daß aktiver Stickstoff ein metastabiler Zustand von N_2 ist, jedoch scheinen Versuche, die unternommen wurden, um das kritische Potential für seine Bildung aufzufinden (152), anzudeuten, daß er nur bei hoher Spannung und großer Stromdichte auftritt. Die Natur des aktiven Stickstoffs ist jedenfalls noch nicht endgültig festgelegt.

Sauerstoff

Die Ergebnisse der Potentialmessungen in Sauerstoff (Tabelle 27) zeigen, was die Werte der kritischen Potentiale anbelangt, eine ausgeprägte Ähnlichkeit mit denen des Stickstoffs. Das Potential des unelastischen

Digitized by Google

Stoßes sowohl wie die schwache Anregung ist wahrscheinlich mit dem Absorptionsbandenspektrum des Sauerstoffs verknüpft, das sich von $\lambda = 1950$ Å bis $\lambda = 1300$ Å ausdehnt. Die Stufen im Emissionsspektrum sind nur wenig bekannt, man weiß nur, daß die Banden bei schwacher Anregung vorherrschen.

Tabelle 27

Kritische Potentiale von Sauerstoff

(146) Smyth	(141) Mohler und Foote	(142) Boucher	(132) Mackay	Bemerkungen
	7,91	8,0	—	Unelastischer Stoß
15,5 O_2^+.....	15,5	14,0	16,1 und 12,6	Ionisierung
22,5 O^{++}	—	—	—	—
23,0 O^+.....	—	—	—	—

Andere Resultate (145, 166, 167): Nach Lenards Methode, Anregungsmessungen im Mittel 9,1 Volt (sehr schwach). Aakesson (149) aus Geschwindigkeitsverlusten von Elektronen 8,3 Volt.

Das niedere, von Mackay gefundene Ionisierungspotential wird als ebenso kräftig in seiner Wirkung wie das höhere angegeben, so daß es rätselhaft ist, weshalb es andere Beobachter nicht finden konnten.

Das Ionisierungspotential des Sauerstoffatoms liegt entsprechend der Spektralseriengrenze bei 13,56 Volt. Die zur Erzeugung von O^+ aus O_2 erforderliche Energie ist kleiner als das zweifache Ionisierungspotential des Atoms, weshalb wir annehmen müssen, daß bei 23 Volt O^+ und O oder O^- entsteht. Es wird also ein Energieüberschuß vorhanden sein und man weiß durchaus nicht, in welcher Form diese Energie auftritt. Dieselbe Erscheinung macht sich bei der Bildung von H^+ durch Elektronenstoß bemerkbar. Das zur Herstellung von O^{++} erforderliche Potential ist kleiner als das zweifache Ionisierungspotential des Atoms, so daß wir wie bei N^{++} zu dem Schlusse gedrängt werden, daß, wenn O^{++} tatsächlich durch einen einzelnen Elektronenstoß gebildet wird, das Ionisierungspotential des Atomions viel kleiner als das des Atoms ist.

Über die Größe der Dissoziationsarbeit des O_2 hat man keine direkte Vorstellung. Thermochemische Daten (137) ergeben den Betrag von Dissoziationsarbeit minus Elektronenaffinität des Atoms zu 5 ± 1 Volt, was eine Stabilität ähnlich der des Stickstoffs andeutet.

Es kann erwartet werden, daß Ozon als Ergebnis einer 8-Volt-Anregung zustande kommt, denn es wird durch das in der Sauerstoffbande absorbierte Licht erzeugt. Der Primäreffekt des Lichtes besteht in der Anregung von O_2, während der Zusammenstoß dieses angeregten Moleküls mit einem nor-

Digitized by Google

malen zur Bildung von O_3 und O führt. Es ist ferner sehr wohl möglich, daß negative Molekülionen O_2^- existieren, so daß also das normale Molekül Elektronenaffinität besitzen dürfte.

Die drei Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff weisen trotz ihrer chemischen Verschiedenheit eine überraschende Ähnlichkeit bei den meisten ihrer physikalischen Eigenschaften einschließlich ihrer kritischen Potentiale auf. Sie sollten deshalb bei dem Versuch, eine Theorie des Molekülbaus aufzustellen, gemeinsam betrachtet werden. Die Dämpfe von Schwefel und Phosphor sind trotz ihrer chemischen Ähnlichkeit mit Sauerstoff und Stickstoff physikalisch sehr verschieden. Sie sind nicht zweiatomig, woraus auf einen gänzlich verschiedenen Aufbau zu schließen ist. Potentialmessungen von diesen Dämpfen sind in Tabelle 29 enthalten.

Die Halogene zeigen sowohl physikalische, als auch chemische Ähnlichkeit, so daß sie sehr wohl unter gemeinsamen Gesichtspunkten betrachtet werden können; allerdings beschränken sich die vorhandenen experimentellen Daten hauptsächlich auf Jod.

Tabelle 28

Kritische Potentiale der Halogene

Kritisches Potential	Beobachteter Effekt	Beobachter
	1. Jod	
2,3	Unelastischer Stoß und sichtbare Banden	Mohler und Foote (141, 169)
< 10	Ultraviolette Banden	Mohler und Foote
10,5	Ionisierung und atomares Linienspektrum	Mohler und Foote
10,0	Ionisierung	Mackay (132)
21,0	Anregung und zweites Linienspektrum	Mohler und Foote
8,8[a])	Ionisierung des atomaren Jods	Smyth und Compton (169)
7,6[a])	Ionisierung des Jods, das durch die Quecksilberlinie $\lambda = 5461$ Å zur Fluoreszenz erregt wird	Smyth und Compton (169)
	2. Brom.	
12,8	Ionisierung	Mackay (132)
11,3	Ionisierung	Mohler (unveröffentlicht)
12,5[b])	Ionisierung	Noyes (170)
10,0	Anregung?	Hughes und Dixon (167)
	3. Chlor.	
13,2	Ionisierung	Mackay (132)
8,2	Anregung?	Hughes und Dixon (167)

[a]) Potentiale, denen ein Ionisierungspotential des Moleküls von 10,2 Volt entspricht.

[b]) Beruht auf einer indirekten Methode, bei der die Intensität der Entladung in einem langen Rohr beobachtet wird.

Digitized by Google

Jod

Tabelle 28 enthält die Daten der Halogene, von denen Jod am sorgfältigsten studiert ist. Der unelastische Stoß bei 2,3 Volt ist wahrscheinlich mit dem Absorptionsbandenspektrum verbunden, das sich von $\lambda = 7600$ bis $\lambda = 5100$ Å ausdehnt. Die spektroskopischen Angaben (168) sind, was die Anregung unterhalb des Ionisierungspunktes anbelangt, wenig sicher, sie lassen jedoch vermuten, daß das sichtbare Bandenspektrum oberhalb von 2,3 Volt in Emission erscheint, und daß bei höheren Potentialen das sich vom blauen bis zum fernen Ultraviolett ausdehnende Bandenspektrum angeregt wird. Beim Ionisierungspotential erscheint das atomare Linienspektrum, und zwar mit einer Intensität, die andeutet, daß die Dissoziation ein direktes Ergebnis der Ionisation ist. Das Ionisierungspotential des thermisch ionisierten Jods wird von Smyth und Compton (169) um 1,4 Volt geringer als das des Moleküls angegeben[1]). Die Dissoziationsarbeit von J_2 beträgt 1,6 Volt, so daß die Experimente andeuten, daß die Ionisation darin besteht, I^+, I und ein Elektron zu erzeugen. Das Jodatom (siehe Tabelle 22) hat eine Elektronenaffinität $E = 3{,}5$ Volt, so daß der Prozeß $I_2 \longrightarrow I^+$ und I^- ein Potential erfordern würde gleich dem Ionisierungspotential des Moleküls vermindert um das des Atoms, also von $3{,}5 - 1{,}6 = 1{,}9$ Volt. Der experimentelle Beweis für einen solchen Prozeß fehlt.

Franck (171) hat die interessante Theorie aufgestellt, daß die Vereinigung von Elektronen mit normalen Jodatomen die kontinuierliche Emissionsbande hervorruft, die sich nach der Seite der langen Wellen bis $\lambda = 4800$ Å erstreckt. Eine spätere Arbeit von Gerlach und Gorman (171a) zeigt, daß die Bande bei 4800 Å molekularen aber die bei 3460 Å atomaren Ursprungs ist. Die letztere ergibt einen Wert von 3,57 Volt für die Elektronenaffinität, der gut mit dem Werte 3,5, welcher aus der Bornschen Theorie folgt, übereinstimmt. Es muß bemerkt werden, daß die spektroskopische Untersuchung der Entladung bei niederer Spannung (168) diese Bande auch im dissoziierten Zustande vermissen ließ, jedoch könnte die Expositionsdauer hierbei zu kurz gewesen sein.

Andere molekulare Potentiale

Einige Daten für andere Moleküle sind in der Tabelle 29 enthalten. Hierzu dürften wenige kurze Erläuterungen genügen. Aakessons Messungen von Potentialen unelastischer Stöße weisen bei fast allen Gasen ein kritisches Potential von ungefähr 2 Volt auf, das durch spätere Ver-

[1]) Duffendack (152) findet, daß das Lichtbogenpotential des dissoziierten Jods 10 Volt beträgt, augenscheinlich in Widerspruch mit Smyth und Compton.

Digitized by Google

suche in keinem Fall bestätigt werden konnte und deshalb als zweifelhaft angesehen werden muß. Die von ihm beobachteten Geschwindigkeitsverluste sind im allgemeinen angenähert gleich den beobachteten Potentialen unelastischer Stöße mit einem wahrscheinlichen Fehler von etwa einem Volt. Hughes und Dixon führten ihre Messungen nach der Lenardschen Methode aus, ohne Anregung von Ionisation zu unterscheiden; dasselbe gilt für alle früheren zitierten Arbeiten. Hier sind diese Werte entweder der Ionisation oder der Anregung zugeschrieben worden, um sie mit denen anderer Beobachter in Übereinstimmung zu bringen. Mackays Messungen sind alle mit Hilfe einer lichtelektrischen Elektronenquelle

Tabelle 29

Verschiedene kritische Potentiale von Molekülen [1])

I. Kohlenstoffverbindungen

Verbindung	Unelastischer Stoß	Anregung	Geschwindigkeitsverlust	Ionisierung	Beobachter	Bemerkungen
CH_4	—	—	—	9,5	Hughes u. Dixon (167)	
	3,7	—	4	—	Aakesson (149)	
	—	—	—	(13,5)	Mayer (172)	
C_2H_2	—	—	—	9,9	Hughes u. Dixon (167)	
C_2H_4	—	—	—	9,9	Hughes u. Dixon (167)	
C_2H_6	—	—	—	10,0	Hughes u. Dixon (167)	
C_3H_6	2 und 4	—	3,4	—	Aakesson (149)	
C_6H_6	6,0	keine	—	9,6	Boucher (142)	
C_7H_8	$6{,}2 \pm 2$	keine	—	$8{,}5 \pm 5$	Boucher (142)	
C_8H_{10} ...	6,5	keine	—	10,0	Boucher (142)	
$CHCl_3$ ...	6,5	keine	—	11,5	Boucher (142)	
$C_4H_{10}O$.	6,6	8,1	—	13,6	Boucher (142)	
CO	6,2 und 7,2?	—	—	(10,1) u. 14,3	Foote u. Mohler (135)	Unelastisch. Zusammenstöße bei 6,2; 12,3; 14,0; 19,7; 22,3; 25,2; 27,7 u. 30,9 Volt
	1,7 und 7	—	—	—	Aakesson (149)	
	—	—	—	14,1 und 15,6	Mackay (132)	
	—	7,2	—	—	Hughes u. Dixon (167)	
CO_2	—	—	—	14,3	Mackay (132)	
	—	10,0?	—	—	Hughes u. Dixon (167)	
	3 und 7,5	—	6,4	—	Aakesson (149)	
HCN	—	—	—	14,8	Knipping (131)	
$Zn(C_2H_5)_2$	7	—	—	12	Foote u. Mohler (135)	

[1]) Eingeklammerte Werte dürften weniger sicher als die übrigen sein.

Digitized by Google

II. Andere Verbindungen und Moleküle von Elementen

Verbindung oder Element	Unelastischer Stoß	Anregung	Geschwindigkeitsverlust	Ionisierung	Beobachter	Bemerkungen
H_2O.....	7,6?	—	—	(13?)	Foote u. Mohler (135)	
	—	—	—	13,2	Mackay (132)	
H_2S	—	—	—	10,4	Mackay (132)	
	—	—	—	(9,3)	Hughes u. Dixon (167)	
NH_3	—	—	—	11,1	Mackay (132)	
NO.....	—	—	—	9,4	Mackay (132)	
	—	—	—	9,3	Hughes u. Dixon (167)	
N_2O	2,8	—	8	—	Aakesson (149)	Möglicherweise Werte für Stickstoff
	—	7,5	—	—	Bishop (145)	
$HgCl_2$ ...	—	—	—	12,1	Foote u. Mohler (135)	
$ZnCl_2$ ...	—	—	—	12,9	Foote u. Mohler (135)	
Schwefel.	4,8	—	—	12,2	Mohler u. Foote (141)	
Phosphor.	5,8	—	—	13,3	Mohler u. Foote (141)	Dampf von beiden Modifikationen

ausgeführt, um thermische Dissoziation zu vermeiden. Bouchers Ergebnisse an den Kohlenwasserstoffen sind besonders wertvoll, da sie auf Messungen sowohl unelastischer Stöße, als auch der Ionisation und Anregung beruhen, die nach der Comptonschen Methode unterschieden werden. Die Bemerkung „keine Anregung" bedeutet natürlich keine Anregung, die lichtelektrisch nachgewiesen werden konnte. Die kritischen Potentiale von acht Kohlenwasserstoffen zeigen kaum meßbare Differenzen; unelastische Stöße treten zwischen 6 und 6,5 Volt auf und Ionisation zwischen 9 und 10 Volt; meßbare ultraviolette durch Anregung hervorgerufene Strahlung war nicht zu bemerken. Andere Kohlenstoffverbindungen zeigen keine einfache Regelmäßigkeit.

Unstabile Moleküle

Wir haben die Existenz von Bandenspektren als Kriterium für das Vorhandensein molekularer Strahlungsprozesse angesehen, es gibt jedoch auch viele Beispiele für Bandenspektren, die bei gewöhnlich einatomigen Gasen oder Dämpfen auftreten. Allgemein wird angenommen, daß solche Banden von unstabilen, vorübergehend existenzfähigen Molekülen herrühren und Franck und Grotrian (175) haben eine Theorie für die Bildungsmöglichkeit solcher Moleküle entwickelt. Atome, die im Normalzustand keine Elektronenaffinität aufweisen, werden im angeregten Zustand gänzlich verschiedene Eigenschaften besitzen, unter denen auch eine starke

Digitized by Google

Elektronenaffinität sich bemerkbar machen könnte. Wir haben z. B. in den vorangehenden Abschnitten die Bildung negativer Molekülionen in der Wasserstoff- und Stickstoffentladung vermerkt, obgleich die normalen Moleküle dieser Gase keine Elektronenaffinität zeigen. Es ist anzunehmen, daß Atome in der Gegenwart einer Entladung in gleicher Weise negative Ionen zu bilden vermögen, die sich mit positiven Ionen zu polaren Molekülen vereinigen. Beobachtungen (176, 177) der Anregungsbedingungen von Heliumbanden in der Entladung bei niederer Spannung stehen vollkommen mit dieser Theorie im Einklang. Die Emission dieser Banden wird durch hohen Gasdruck und hohe Stromdichte begünstigt. Ein für größere Ströme genügendes Potential (oberhalb 20 Volt) wird sie daher erregen, so daß ihre Anregungspotentiale offensichtlich nicht höher als 20 Volt liegen. In ähnlicher Weise kommen in den Lichtbögen vieler anderer Gase und Dämpfe bei hoher Stromdichte Banden zustande. Anderseits zeigen dichte Dämpfe einiger Metalle Bandenabsorptionsspektren bei Abwesenheit elektrischer Erregung. Franck und Grotrian (178) haben die Dissoziationswärme der Quecksilbermoleküle, die das Auftreten einer Absorptionsbande bei $\lambda = 2504$ veranlassen, zu 0,04 Volt geschätzt, indem sie die Temperaturen und Drucke feststellten, bei denen die Banden verschwanden. Wir haben im Abschnitt I Tabelle 3 ein von Franck und Einsporn in Quecksilber gemessenes kritisches Potential angeführt, das einer Molekularbande bei $\lambda = 2338$ entspricht.

Schluß

Der Inhalt des zweiten Teils beschränkt sich auf eine Aufzählung und Deutung der zur Anregung von Atomen und Molekülen durch Elektronenstoß erforderlichen Potentiale. Es sei jedoch bemerkt, daß auch einige Versuche unternommen wurden, um die mit den Zusammenstößen positiver Ionen mit Atomen und Molekülen verknüpften kritischen Potentiale zu messen. So zeigten Horton und Davies (179), daß Experimente über die Erzeugung von Ionisation durch positive Ionen durch die infolge des Ionenbombardements aus den Elektroden kommenden Elektronen verfälscht werden. Ferner führte Tate (180) eine erstmalige Untersuchung der Anregung des Quecksilberspektrums durch positive Ionen durch, bei welcher diese Schwierigkeit vermieden ist. Er findet, daß zur Erzeugung von Quecksilberanregung durch Quecksilber- bzw. Natriumionen Mindestpotentiale von etwa 70 und 40 Volt erforderlich sind.

Die nur in großen Umrissen geschilderten Versuche, welche sich mit quantitativen Messungen der bei Elektronenstößen auftretenden Erscheinungen befassen, sind besonders wichtig. Aber auch die Daten, die uns die Wahrscheinlichkeit dafür angeben, daß ein Elektron abgelenkt wird oder

Digitized by Google

daß es Anregung und Ionisation von Atomen herbeiführt, sind von grundlegender Bedeutung bei der Behandlung einiger Probleme der Atommechanik. Solche Daten müssen ebenfalls erst beschafft werden, bevor wir die bei elektrischen Entladungen erhaltenen Ergebnisse mit Aussicht auf Erfolg deuten können — es sei denn, daß sie unter den einfachsten Bedingungen, nämlich niederem Druck, geringer Stromdichte usw. ausgeführt wurden. Aus Mangel an direkten quantitativen Angaben über die Wahrscheinlichkeit der Anregung und Ionisation hat man indirekte Methoden angewendet, indem man kritische Potentiale unter verschiedenen Entladungsbedingungen untersuchte; diese Methoden besitzen jedoch nur zweifelhaften Wert und wurden deshalb in diesem Berichte nicht mit größerer Ausführlichkeit behandelt.

Bureau of Standards, 15. Mai 1924.

Digitized by Google

Literaturangabe zum zweiten Teil

Allgemeines

Hughes, A. L. Report on Photo-Electricity including Ionizing and Radiating Potentials and Related Effects. Bull. Nat. Res. Counc., Bd. 2, p. 127—169 [1921]. (Dieser Bericht enthält eine vollständige Zusammenfassung der Daten bis zum März 1921.)

Foote, P. D. und Mohler, F. L. Origin of Spectra. Chemical Catalogue Co. New York 1922. (Behandelt die Beziehung zwischen Experiment und Theorie.)

Sommerfeld, A. Atombau und Spektrallinien. F. Vieweg u. Sohn A.-G., Braunschweig 1924. (Enthält die vollständigste Besprechung der theoretischen Deutung der experimentellen Daten.)

Franck, J. Anregung von Licht und Ionisation der Atome und Moleküle durch den Stoß langsamer Elektronen. Phys. ZS., Bd. 22, p. 388—391, 409—414, 441—448, 446—471 [1921]. (Zusammenfassung der Daten und Methoden.)

Spektroskopisches

Wo besondere Angaben nicht gemacht werden, sind die Daten der Spektralserien unter Benutzung der von Paschen eingeführten Serienbezeichnung den beiden folgenden Büchern entnommen:

Paschen, F. und Götze, R. Seriengesetze der Linienspektren. Julius Springer, Berlin 1922.

Fowler, A. Report on Series in Line Spectra. Phys. Soc. London Fleetway. Press. 1922.

Literaturangaben im Text

Die folgenden Angaben enthalten keine vollständige Aufzählung der Arbeiten über kritische Potentiale, da einige frühere Ergebnisse, die durch neuere Versuche endgültig überholt sind, nicht aufgenommen wurden. Die sich auf verwandte Gebiete beziehenden Angaben sind in vielen Fällen wahllos aus verschiedenen in Betracht kommenden Arbeiten zusammengestellt. Der hier kurz angeführte Inhalt der Arbeiten stimmt im allgemeinen nicht mit dem von dem Autor angegebenen Titel überein.

Abschnitt I

1. Duffendack, O. S. Dissoziation von Wasserstoff im Wolframofen und Lichtbögen niederer Spannung. Science, Bd. 55, p. 210—211 [1922]. Phys. Rev., Bd. 20, p. 665—687 [1922].
2. Olmstead, P. S. und Compton, K. T. Anregungspotentiale von atomarem Wasserstoff. Phys. Rev., Bd. 22, p. 559—566 [1923].

Digitized by Google

3. Tate, J. T. und Foote, P. D. Resonanz- und Ionisierungspotentiale in metallischen Dämpfen. Phil. Mag., Bd. 36, p. 64—75 [1918].
4. Foote, P. D., Rognley, O. und Mohler, F. L. Ionisierungs und Resonanzpotentiale von As, Rb und Cs. Phys. Rev., Bd. 13, p. 59—70 [1919].
5. Shenstone, A. G. Resonanz- und Ionisierungspotentiale von Ag und Cu. Nature, Bd. 112, p. 100 [1923].
6. Campetti, A. Anregungspotentiale in Mischungen von Natrium- und Kaliumdampf. Atti Acad. Lincei, Bd. 29, II, p. 385—388 [1920].
7. Thorsen, V. Spektralserien im Goldlichtbogen. Naturwiss., Bd. 25, p. 500 [1923].
8. Wood, R. W. und Okano, S. Lichtbögen niederer Spannung in Na. Phil. Mag., Bd. 34, p. 177—183 [1917].
9. Foote, P. D. und Mohler, F. L. Lichtbogen niederer Spannung in Na. Journ. Wash. Acad. Sci., Bd. 8, p. 513—515 [1918].
10. Foote, P. D., Meggers, W. F. und Mohler, F. L. Funkenspektren von Na und K. Astrophys. J., Bd. 55, p. 145—161 [1922].
11. Foote, P. D. und Meggers, W. F. Lichtbögen niederer Spannung in Cs. Phil. Mag., Bd. 40, p. 80—97 [1920].
12. Hebb, T. C. Lichtbögen niederer Spannung in Mischungen von Na, K und Hg. Phys. Rev., Bd. 12, p. 486 [1918].
13. Williamson, R. C. Ionisation von K-Dampf durch Licht. Phys. Rev., Bd. 21, p. 107—121 [1923].
14. Williams, E. H. und Kunz, J. Lichtelektrischer Effekt von Alkalimetalldämpfen. Phys. Rev., Bd. 15, p. 550 [1920].
15. Wood, R. W. Absorption in Natriumdampf. Astrophys. J., Bd. 29, p. 97—100 [1909].
16. Franck, J. und Hertz, G. Zusammenstöße von Elektronen mit Quecksilberatomen und Ionisierungspotentiale. Anregung von $\lambda = 2537$ Å. Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 16, p. 457—467 [1914]; Bd. 16, p. 512—517 [1914].
16a. Mc Lennan, J. C. und Henderson, J. P. Anregungsstufen von Hg, Cd und Zn. Proc. Roy. Soc., Bd. 91A, p. 485—491 [1915].
17. Tate, J. T. Ionisierungspotentiale von Hg. Phys. Rev., Bd. 7, p. 686—687 [1916].
18. Davis, B. und Goucher, F. S. Ionisierung und Strahlungserregung in Quecksilber und Wasserstoff. Phys. Rev., Bd. 10, p. 101 [1917].
19. Mohler, F. L., Foote, P. D. und Meggers, W. F. Resonanzpotentiale und Lichtbögen niederer Spannung für Metalle der zweiten Gruppe. Bur. Standard Sci. Paper, Nr. 403 [1920].
20. Einsporn, E. Anregung und Ionisierung von Hg. ZS. f. Phys., Bd. 5, p. 208 bis 219 [1921].
21. Franck, J. und Einsporn, E. Anregungspotentiale von Hg. ZS. f. Phys., Bd. 2, p. 18—29 [1920].
22. Wood, R. W. und Guthrie, D. V. Absorption metallischer Dämpfe und ihrer Mischungen. Astrophys. J., Bd. 29, p. 211—223 [1909].
23. Eldridge, J. A. Bei der Ionisation und Resonanz in Hg auftretende Energieverluste. Phys. Rev., Bd. 20, p. 456—475 [1922].
24. Pavlov, V. J. Anregung von Hg unter Einwirkung von Elektronen niederer Spannung. Petrograd Bull. Acad. Sci., p. 127—150, p. 1931—1954 [1918].
25. Hertz, G. Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß. Naturw., Bd. 37, p. 778—779 [1923]. ZS. f. Phys., Bd. 22, p. 18—26 [1924].

Digitized by Google

26. Eldridge, J. A. Spektrum niederer Spannung von Hg; Anregungsfunktion von Hg. Phys. Rev., Bd. 23, p. 685—692 [1924].

27. Mohler, F. L., Foote, P. D. und Stimson, H. F. Ionisation und Resonanzpotentiale von Pb und Ca. Bur. Standards Sci. Paper Nr. 368 [1920].

28. Tate, J. T. und Foote, P. D. Resonanz- und Ionisierungspotentiale von Cd. Bur Standards Sci. Paper Nr. 317 [1918].

29. Mc Lennan, J. C. und Ireton, H. J. C. Über Fundamentalfrequenzen in den Spektren der zweiten Gruppe. Phil. Mag., Bd. 36, p. 461—471 [1918] und Mc Lennan, Proc. Roy. Soc., Bd. 92A, p. 574—586 [1916].

30. King, A. S. Bei verschiedener Temperatur angeregte Spektren von Ca, Sr, Ba und Mg. Astrophys. J., Bd. 48, p. 13 [1918]; Bd. 51, p. 179 [1920].

31. Grotrian, W. Absorptionsspektren von Tl und In. ZS. f. Phys., Bd. 12, p. 218 bis 231 [1922].

32. Foote, P. D. und Mohler, F. L. Ionisierungs- und Resonanzpotentiale von Mg und Tl. Phil. Mag., Bd. 37, p. 33—50 [1919].

33. Mohler, F. L., Foote, P. D. und Ruark, A. E. Berichtigung zu Nr. 32. Science, Bd. 57, p. 455—457 [1923].

34. Mohler, F. L. und Ruark, A. E. Anregungsstufen im Thalliumspektrum. J. Opt. Soc. Am., Bd. 7, p. 819—830 [1923].

35. Cario, G. und Franck, J. Sensibilisierte Fluoreszenz von Gasen. ZS. f. Phys., Bd. 17, p. 202 [1923].

36. Catalan, M. A. Die Struktur des Scandium-Spektrums. Annals. Span. Phys. Soc., Bd. 20, p. 606—623 [1922]; Bd. 21, p. 464—480 [1923].

37. Thorsen, V. Serien im Pb-Bogen. Naturwiss., Bd. 11, p. 78 [1923].

38. Grotrian, W. Das Blei-Bogenspektrum und sein Absorptionsspektrum. Naturwiss., Bd. 11, p. 255 [1923].

39. Kieß, C. C. und Kieß, H. K. Seriengesetzmäßigkeiten von Ti. J. Opt. Soc. Am. [1924].

40. Ruark, A. E., Mohler, F. L., Foote, P. D. und Chenault, R. L. Spektren und kritische Potentiale der fünften Gruppe. Bur. Standards Sci. Paper Nr. 490 [1924].

41. Grotrian, W. Absorptionsspektren einiger Metalldämpfe. ZS. f. Phys., Bd. 18, p. 169—192 [1923].

42. Meggers, W. F. Gesetzmäßigkeiten im Bogenspektrum des Va. J. Wash. Acad. Sci., Bd. 13, p. 317—325 [1923].

43. Hopfield, J. J. Serienspektren von O und S. Phys. Rev., Bd. 21, p. 710 [1923]; Bd. 22, p. 523 [1923]. Astrophys. J., Bd. 59, p. 114—124 [1924].

44. Udden, A. D. Ionisierungspotential von Se. Phys. Rev., Bd. 18, p. 385—388 [1921].

45. Foote, P. D. und Mohler, F. L. Ionisierungs- und Resonanzpotentiale von Se und Te. „Origin of Spectra", p. 67.

46. Catalan, M. A. Serien von Cr und Mo. C. R., Bd. 176, p. 84, 247, 1063 [1923].

47. Kieß, C. C. Serien im Bogenspektrum des Mo. Bull. Bur. Standards, Bd. 19, p. 113—129 [1923].

48. Catalan, M. A. Gesetzmäßigkeiten im Spektrum des Mn. Phil. Trans. London. Bd. 223A, p. 127—173 [1922].

49. Walters, F. M. Gesetzmäßigkeiten im Eisenspektrum. J. Opt. Soc. Am., Bd. 8. p. 245—274 [1924].

Digitized by Google

50. Lyman, T. Das Spektrum von Helium im fernen Ultraviolett. Science, Bd. 56, p. 167—168 [1922].
51. Horton, F. und Davies, A. C. Ionisierungs- und Anregungspotentiale von He. Proc. Roy. Soc., Bd. 95A, p. 408 [1919]. Phil. Mag., Bd. 42, p. 746—773 [1921]. Berichtigung Davies, A. C. Phil. Mag., Bd. 45, p. 786 [1923].
52. Franck, J. und Knipping, P. Ionisierungs- und Anregungspotentiale von He. Phys. ZS., Bd. 20, p. 481—488 [1919]. ZS. f. Phys., Bd. 1, p. 320—332 [1920]. Berichtigung Franck. ZS. f. Phys., Bd. 11, p. 155—160 [1922].
53. Compton, K. T. Ionisierung und Anregung in He. Phil. Mag., Bd. 40, p. 553 bis 569 [1920].
54. Mackay, C. A. Ionisierung von He und mehratomigen Gasen. Phil. Mag., Bd. 46, p. 828—835 [1920].
55. Paschen, F. Das Spektrum des Ne. Ann. d. Phys., Bd. 60, p. 405—453 [1919]; Bd. 63, p. 201—220 [1920].
56. Horton, F. und Davies, A. C. Elektronenstöße in Ne. Proc. Roy. Soc., Bd. 98A, p. 124—146 [1920].
57. Hertz, G. Anregung und Ionisation von Ne und A. Proc. Amst. Akad., Bd. 25, p. 179—187 [1922]. Berichtigung, p. 442 [1923]; ZS. f. Phys., Bd. 18, p. 307 bis 317 [1923].
58. Horton, F. und Davies, A. C. Erzeugung von Strahlung in Ne. Phil. Mag., B. 41, p. 921—940 [1921].
59. Nissen, K. A. Serien im Argonspektrum. Phys. ZS., Bd. 21, p. 25—28 [1920].
60. Horton, F. und Davies, A. C. Anregungs- und Ionisierungspotentiale von A. Proc. Roy. Soc., Bd. 97A, p. 1—23 [1920].
61. Dejardin, G. Resonanz- und Ionisierungspotentiale von A, Kr und Xe und Anregung ihrer Spektren. C. R., Bd. 176, p. 894—897 [1923]; Bd. 178, p. 1069 bis 1071 [1924].
62. Horton, F. und Davies, A. C. Anregung des A-Spektrums. Proc. Roy. Soc. Bd. 102A, p. 131—150 [1922].
63. Rentschler, H. C. Resonanz- und Ionisierungspotentiale in A, Ne und He. Phys. Rev., Bd. 14, p. 503—515 [1920].
64. Minkowski, R. und Sponer, H. Über die freie Weglänge langsamer Elektronen in Gasen. ZS. f. Phys., Bd. 15, p. 399—408 [1923]. Sponer ZS. f. Phys., Bd. 18, p. 249—257 [1923].

Abschnitt II

65. Wentzel, G. Serienspektren, die mehr als ein Elektron umfassen. Phys. ZS., Bd. 24, p. 104—109 [1923].
65a. Saunders, F. A. und Russel, H. N. Spektren der Alkalischen Erden. Phys. Rev., Bd. 22, p. 201 [1923].
66. Compton, K. T. Theorie der Ionisation durch Häufungseffekte im niedergespannten Lichtbogen. Phys. Rev., Bd. 20, p. 284—299 [1923] und Bd. 21, p. 207 [1923]. Phil. Mag., Bd. 43, p. 531—537 [1922].
67. Wien, W. Dauer des Leuchtens von Atomen. Ann. d. Phys., Bd. 60, p. 597 bis 637 [1919]; Bd. 66, p. 229—236 [1921].
68. Dempster, A. I. Dauer der Lichtemission in Wasserstoff. Astrophys. J., Bd. 57, p. 193 [1923].
69. Cario, G. und Franck, I. Stöße angeregter Atome. ZS. f. Phys., Bd. 11, p. 161. [1922]; B. 17, p. 202 [1923].

Digitized by Google

70. Compton, K. T. Ionisierung und Anregung in He. Phil. Mag., Bd. 40, p. 553 bis 569 [1920].
71. Kannenstein, F. M. Lebensdauer des metastabilen He. Astrophys. J., Bd. 55, p. 345—353 [1922]. Phys. Rev., Bd. 23, p. 108 [1924].
72. Horton, F. und Davies, A. C. Ionisierungspotential von angeregtem He. Phil. Mag., Bd. 44, p. 1140—1146 [1922].
73. Horton, F. und Davies, A. C. Anregung und Ionisierung von He. Phil. Mag., Bd. 42, p. 746—773 [1921].
74. Paschen, F. Absorption von angeregtem He. Ann. d. Phys., Bd. 45, p. 425 bis 456 [1914].
75. Eckart, C. und Compton, K. T. Schwingungserscheinungen im niedergespannten Lichtbogen. Sci., Bd. 59, p. 166—168 [1924].
76. Bär, R., von Laue, M. und Meyer, E. Lichtbögen niederer Spannung in He. ZS. f. Phys., Bd. 20, p. 83—95 [1923].
77. Hebb, T. C. Das Lichtbogenpotential von Hg als Funktion der Kathodentemperatur. Phys. Rev., Bd. 16, p. 420—437 [1920].
78. Mc Lennan, I. C. Niedergespannte Lichtbögen in Hg, Zn und Cd. Proc. Phys. Soc. London, Bd. 31, p. 30—48 [1918].
79. Yao, Y. T. Niedergespannter Lichtbogen in Hg. Phys. Rev., Bd. 21, p. 1—21 [1923].
80. Webb, H. W. Anregungsdauer in Hg. Phys. Rev., Bd. 21, p. 479 und 719 [1923]. Webb und Hayner, L. I. Phys. Rev., Bd. 23, p. 294 [1924].
81. Hayner, L. I. Lebensdauer von Hg-Bogenlinien nach dem Aufhören der Anregung. Phys. Rev., Bd. 23, p. 294 [1924].
82. Kurth, E. H. Absorption des durch 5 Voltelektronen angeregten Hg-Dampfes. Phys. Rev., Bd. 22, p. 202 [1923].
84. Grotrian, W. Absorptionsspektren von Metalldämpfen. ZS. f. Phys., Bd. 12, p. 218—231 [1922]; Bd. 18, p. 169—192 [1923].

Abschnitt III

85. Rau, H. Lichtanregung durch langsame Kathodenstrahlen. Sitzb. Phys. Med. Ges. Würzburg, Nr. 2, p. 20 [1914].
86. Franck, I. und Knipping, P. Ionisierungspotentiale von He. Phys. ZS., Bd. 20, p. 481—488 [1919].
87. Compton, K. T. und Lilly, E. G. Anregung des He-Spektrums. Astrophys. J., Bd. 52, p. 1—7 [1920].
88. Davies, A. C. Anregung des He-Spektrums. Proc. Roy. Soc., Bd. 100A, p. 599 bis 620 [1922].
89. Millikan, R. A. Tatsachen über den Bau von He. Phys. Rev., Bd. 18, p. 456 bis 460 [1921].
90. Foote, P. D., Meggers, W. F. und Mohler, F. L. Anregung des Mg^{+}-Spektrums. Phil. Mag., Bd. 42, p. 1002—1015 [1921].
91. Smyth, H. D. Eine neue Methode zur Erforschung von Ionisierungspotentialen. Proc. Roy. Soc., Bd. 102A, p. 283—293 [1922].
91a. Dejardin, G. Anregung von Spektren im Hg und Gemischen von Hg und He. C. R., Bd. 175, p. 952—955 [1922].
92. Paschen, F. Das Spektrum von Al^{++}. Ann. d. Phys., Bd. 71, p. 142 [1923].
93. Fowler, A. Serien des dreifach ionisierten Si. Proc. Roy. Soc., Bd. 103A, p. 413 bis 1071 [1924].

Digitized by Google

94. Millikan, R. A. und Bowen, I. S. Spektren im äußersten Ultraviolett. Phys. Rev., Bd. 23, p. 1—34 [1924].
95. Dejardin, G. Resonanz und Anregungspotentiale und Anregung der Spektren von A, Kr und Xe. C. R., Bd. 176, p. 894—897 [1923]; Bd. 178, p. 1069—1071 [1924].
96. Horton, F. und Davies, A. C. Spektroskopische Untersuchung der Ionisierung von A. Proc. Roy. Soc., Bd. 102A, p. 131—150 [1922].
97. Shaver, W. W. Bogen- und Funkenspektren von A. Trans. Roy. Soc. Canada, Bd. 16, III, p. 135—144 [1922].
98. Nissen, K. A. Mehrfachlinien mit der vierfachen Rydbergschen Konstante bei K. Astrophys. J., Bd. 57, p. 185—190 [1923].
99. Reinheimer, H. Funkenspektren von Rb. Ann. d. Phys., Bd. 71, p. 135—141 [1923].
100. Mohler, F. L. und Foote, P. D. Weiche Röntgenstrahlen aus Lichtbögen in Gasen. Bur. Stand. Sci. Paper, Bd. 425 [1922].
101. Foote, P. D., Meggers, W. F. und Mohler, F. L. Funkenspektrum von Na und K. Astrophys. J., Bd. 55, p. 145—161 [1922].
102. Mohler, F. L., Foote, P. D., Ruark, A. E. und Kieß, C. C. Funkenspektren von Rb und Cs. J. Opt. Soc. Am., Bd. 7, p. 62 [1923].
103. Mohler, F. L. Über eine Funkenlinie des Li. Sci., Bd. 58, p. 468—469 [1923].
104. Mohler, F. L. und Foote, P. D. Über den Anfang der K- und L-Röntgenserien. Phys. Rev., Bd. 19, p. 434—435 [1922] und „Origin of Spectra".
105. Mohler, F. L. und Foote, P. D. Anregungsstufen im J-Spektrum. Phys. Rev., Bd. 21, p. 382 [1923].
106. Mohler, F. L. und Ruark, A. E. Anregungsstufen im Tl-Spektrum. J. Opt. Soc. Am., Bd. 7, p. 819—830 [1923].
107. Ruark, A. E., Mohler, F. L., Foote, P. D. und Chenault, R. L. Spektren und kritische Potentiale der fünften Gruppe. Bur. Stand. Sci. Paper, Nr. 490 [1924].

Abschnitt IV

108. Webster, D. L. Probleme der Röntgenstrahlenemission. Bul. Nat. Res. Council Vol. 1, Nr. 7, p. 427 [1920].
109. Webster, D. L. und Clark, H. Anregung von L-Serienspektren. Phys. Rev., Bd. 9; p. 571 [1917].
110. Roß, P. A. Kritische Potentiale von M-Serienlinien. Phys. Rev., Bd. 22, p. 221 bis 225 [1923].
111. Duane, W. Auf Röntgenstrahlspektren bezügliche Daten. Bul. Nat. Res. Counc., Bd. 1, Nr. 6, p. 383—408 [1920].
112. Robinson, H. Von Röntgenstrahlen erzeugte Corpuskularstrahlen. Proc. Roy. Soc., Bd. 104A, p. 455—480 [1923].
113. Wentzel, G. Funkenlinien in Röntgenstrahlspektren. Ann. d. Phys., Bd. 66, p. 437—462 [1921].
114. Bohr, N. und Coster, D. Röntgenstrahlspektren und das periodische System. ZS. f. Phys., Bd. 12, p. 342—375 [1923].
115. Kossel, W. Struktur von Röntgenstrahlspektren. ZS. f. Phys., Bd. 1, p. 119 bis 134 [1920].
116. Fricke, H. K. Grenzen von leichten Elementen. Phys. Rev., Bd. 16, p. 202 [1920].

Digitized by Google

117. Kurth, E. H. Erweiterung des Röntgenstrahlspektrums nach dem Ultraviolett. Phys. Rev., Bd. 18, p. 461—476 [1921].

118. Holtsmark, J. Charakteristische Röntgenstrahlen leichter Elemente. Phys. ZS., Bd. 23, p. 252—256 [1922]; Bd. 24, p. 225—230 [1923].

119. Horton, F., Andrewes, U. und Davies, A. C. Weiche charakteristische Röntgenstrahlen. Phil. Mag., Bd. 46, p. 721—740 [1923].

120. Hughes, A. L. Charakteristische Röntgenstrahlen von Bor und Kohlenstoff. Phil. Mag., Bd. 43, p. 145—161 [1922].

121. Mc Lennan, J. C. und Clark, M. L. Weiche charakteristische Röntgenstrahlen. Proc. Roy. Soc., Bd. 102A, p. 389—410 [1923].

121a. Mc Lennan, J. C. (Als Beitrag zu den Sitzungsberichten der British Association 1923; enthält Daten der Miß Levi, die im einzelnen noch nicht publiziert sind.) Naturwiss., Bd. 113, p. 217—224 [1924].

122. Holweck, M. Versuche mit Röntgenstrahlen langer Wellenlänge. Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 5—53 [1922].

122a. Richardson, O. W. und Bazzoni, C. B. Grenzfrequenzen von He, H und Hg. Phil. Mag., Bd. 34, p. 285—307 [1917].

122b. Lukirsky, P. I. Weiche Röntgenstrahlen von C. Phil. Mag., Bd. 47, p. 466 bis 471 [1924].

123. Millikan, R. A. Spektren im äußersten Ultraviolett. Proc. Nat. Acad. Sci., Bd. 7, p. 289 [1921]. Millikan und Bowen, I. S. Phys. Rev., Bd. 23, p. 1 bis 34 [1924].

124. Rollefson, K. G. M-Serien des Eisens. Phys. Rev., Bd. 23, p. 35—45 [1924]

125. Richardson, O. W. und Bazzoni, C. B. Anregung weicher Röntgenstrahlen Phil. Mag., Bd. 42, p. 1015—1019 [1921].

126. Bohr, N. Atombau und Eigenschaften der Elemente. ZS. f. Phys., Bd. 9, p. 1 bis 67 [1922].

127. Stuhlman, O. Erweiterung der Röntgenspektren nach dem Ultravioletten. Science, Bd. 56, p. 344 [1922].

128. Mohler, F. L. und Foote, P. D. Röntgenstrahlen von Nickel. Bur. Stand. Sci., Nr. 425 [1922].

128a. Bazzoni, C. B. und Chu, C. T. Weiche Röntgenstrahlen von W. J. Frank. Inst., Bd. 197, p. 183—197 [1924].

Abschnitt V

129. Born, M. Elektronenaffinität der Halogenatome. Ber., Bd. 21, p. 13—24 u. 679 bis 685 [1919].

130. Foote, P. D. und Mohler, F. L. Ionisierungspotential von HCl. J. Am. Chem. Soc., Bd. 42, p. 1832—1839 [1920].

131. Knipping, P. Ionisierungspotentiale von Halogenwasserstoffen. ZS. f. Phys., Bd. 7, p. 328—340 [1921]. (Siehe jedoch Nr. 52, Berichtigung.)

132. Mackay, C. A. Ionisation mehratomiger Gase. Phil. Mag., Bd. 46, p. 828—835 [1923]. Phys. Rev., Bd. 23, p. 553 [1924].

133. Thomson, J. J. Strahlen positiver Elektrizität. Longmans, Green, London 1921.

134. Latimer, W. M. Ionisation der Alkalihalogenide. J. Am. Chem. Soc., Bd. 45, p. 2803—2807 [1923].

135. Foote, P. D. und Mohler, F. L. Elektronenstöße in Dämpfen von Verbindungen. Phys. Rev., Bd. 17, p. 394 [1921] und „Origin of Spectra".

Digitized by Google

136. Foote, P. D. und Mohler, F. L. Thermochemie der Ionisation. J. Wash. Acad. Sci., Bd. 10, p. 435—444 [1920].
137. Grimm, H. G. und Herzfeld, K. F. Chemische Wertigkeit als Energiefrage. ZS. f. Phys., Bd. 19, p. 141—166 [1923].
138. Horton, F. und Davies, A. C. Kritische Potentiale in Wasserstoff. Phil. Mag., Bd. 46, p. 872—896 [1923].
139. Olmstead, P. S. Kritische Potentiale in Wasserstoff. Phys. Rev., Bd. 20, p. 613—630 [1922].
140. Mohler, F. L. und Foote, P. D., Kurth, E. H. Kritische Potentiale in Wasserstoff. Phys. Rev., Bd. 19, p. 414—415 [1922].
141. Mohler, F. L. und Foote, P. D. Ionisierungs- und Resonanzpotentiale nichtmetallischer Elemente. Bur. Stand. Sci., Nr. 400 [1920].
142. Boucher, P. E. Resonanz- und Ionisierungspotentiale von Gasen. Phys. Rev., Bd. 19. p. 189—209 [1922].
143. Krüger, Thea. Ionisierung und Anregung in Wasserstoff. Ann. d. Phys., Bd. 64, p. 288—304 [1921]. (Siehe jedoch Nr. 52 Berichtigung.)
144. Davis, B. und Goucher, F. S. Ionisierung und Anregungspotentiale von H_2 und Hg. Phys. Rev. Bd. 10, p. 101 [1917].
145. Bishop, F. M. Ionisierungspotentiale in Gasen. Phys. Rev., Bd. 10, p. 244 [1917].
146. Smyth, H. D. Ionisierung von H_2 und O_2. Proc. Roy. Soc., Bd. 105A, p. 116 bis 128 [1923].
147. Olson, A. R. und Glockler, G. Kritische Potentiale und Dissoziation von H_2. Proc. Nat. Acad. Sci., Bd. 9, p. 122—125 [1923].
148. Langmuir, I. Dissoziation von H_2 in die Atome. J. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 1708 [1914]; Bd. 37, p. 417 [1915].
149. Aakesson, N. Geschwindigkeitsverluste langsamer Elektronen. Lund's Arsskrift Bd. 12, Nr. 11 [1916].
150. Hughes, A. L. Dissoziation von H_2 und N_2 durch Elektronenstoß. Phil. Mag., Bd. 41, p. 778—798 [1921].
151. Rusk, R. D. Absorption von Wasserstoff im K-Lichtbogen. Phys. Rev., Bd. 21, p. 720 [1923].
152. Duffendack, O. S. Lichtbögen niederer Spannung in H_2, N_2 und J_2. Phys. Rev., Bd. 20, p. 665—687 [1922].
153. Duffendack, O. S. Das Viellinienspektrum des Wasserstoffs. Phys. Rev., Bd. 23, p. 107 [1924].
154. v. Keußler, V. Atom- und Molekülspektrum des Wasserstoffs. ZS. f. Phys., Bd. 14, p. 19—31 [1923].
155. Hughes, A. L. und Lowe, P. Intensitäten im H-Spektrum. Phys. Rev., Bd. 21, p. 292—300 [1923].
156. Wendt, G. L. Die Ozonform beim Wasserstoff. Proc. Nat. Acad. Sci., Bd. 5, p. 518—521 [1919].
157. Smyth, H. D. Ionisierung von Stickstoff durch Elektronenstoß. Proc. Roy. Soc., Bd. 104A, p. 121 [1923].
158. Smyth, H. D. Anregungspotentiale des Stickstoffs. Phys. Rev., Bd. 14, p. 409 bis 426 [1919].
159. Brand, E. Ionisierungs- und Anregungspotentiale des Stickstoffs. ZS. f. Phys., Bd. 8, p. 32—44 [1921]. (Siehe Nr. 52, Berichtigung.)
160. Davis, B. und Goucher, F. S. Ionisierungs- und Anregungspotentiale des Stickstoffs. Phys. Rev., Bd. 13, p. 1 [1919].

Digitized by Google

161. Duffendack, O. S. und Duncan, D. C. Anregung des Stickstoffspektrums. Phys. Rev., Bd. 23, p. 295 [1924].
162. Bloch, L. und Bloch, E. Kritische Anregungspotentiale der Stickstoffbanden. C. R., Bd. 170, p. 1380—1382 [1920]; Bd. 173, p. 225—227 [1921].
163. Foote, P. D. und Mohler, F. L. Anregung von Stickstoffbanden. „Origin of Spectra".
164. Loeb, L. B. Die Natur der negativen Träger in N_2 und H_2. Proc. Nat. Acad. Sci., Bd. 6, p. 435 [1920].
166. Franck, J. und Hertz, G. Ionisierungspotentiale in Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 15, p. 34—44 [1913].
167. Hughes, A. L. und Dixon, A. A. Ionisierungspotentiale von Gasen. Phys. Rev., Bd. 10, p. 495—514 [1917].
168. Mohler, F. L. und Foote, P. D. Anregungsstufen im Jodspektrum. Phys. Rev., Bd. 21, p. 382 [1923].
169. Smyth, H. D. und Compton, K. T. Einfluß von Fluoreszenz und Dissoziation auf die Ionisation von J_2. Phys. Rev., Bd. 16, p. 501—513 [1920].
170. Noyes, W. A. Untersuchung der leuchtenden Entladung im Br. J. Am. Chem. Soc., Bd. 45, p. 1192—1195 [1923].
171. Franck, J. Optische Messungen der Elektronenaffinität. ZS. f. Phys. Bd. 5, p. 428—432 [1921].
171a. Gerlach, W. und Gorman, F. Spektroskopische Messungen der Elektronenaffinität von J. ZS. f. Phys., Bd. 18, p. 239—248 [1923].
172. Mayer, F. Ionisierungspotentiale von Gasen. Sitzb. Heidelberger Akad. A., Bd. 15 [1913].
173. Found, C. G. Ionisierungspotentiale von Gasen. Phys. Rev., Bd. 16, p. 41 [1920].
174. Stead, G. und Gosling, B. S. Relative Ionisierungspotentiale von Gasen. Phil. Mag., Bd. 40, p. 413—426 [1920].
175. Franck, J. und Grotrian, W. Bemerkung über angeregte Atome. ZS. f. Phys., Bd. 4, p. 89—90 [1921].
176. Compton, K. T., Lilly, E. G. und Olmstead, P. S. Die Mindestbogenspannung in He. Phys. Rev., Bd. 16, p. 282—289 [1920].
177. Davies, A. C. Mindestanregungsspannungen in He. Proc. Roy. Soc., Bd. 100A, p. 599—620 [1922].
178. Franck, J. und Grotrian, W. Die Absorption von Quecksilberdampf. ZS. f. techn. Phys., Bd. 3, p. 194—197 [1922].
179. Horton, F. und Davies, A. C. Die Ionisierungsfähigkeit positiver Ionen in He. Proc. Roy. Soc., Bd. 95A, p. 333 [1919].
180. Tate, J. T. Spektroskopischer Nachweis von Stoßionisation durch positive Ionen in Hg. Phys. Rev., Bd. 23, p. 293 [1924].

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie
herausgegeben von Professor Dr. A. Eucken, Breslau

Band 18 Heft 7

Serie B

Theorie der Adsorption von Gasen

von

Emanuel Jaquet

Mit zahlreichen Figuren

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1925

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1925, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

Theorie der Adsorption von Gasen

Die Tatsache, daß Gase von stark porösen Körpern in merklichen Mengen aufgenommen werden, ist schon seit mehr als einem Jahrhundert bekannt.

Die Erscheinung wurde von einer großen Anzahl von Forschern[1]) verfolgt und hat durch die neueren Auffassungen in der Kolloidchemie an Interesse gewonnen, denn das Problem ist sowohl wissenschaftlich als technisch von Bedeutung.

Unter Adsorption von Gasen verstehen wir das Anlagern von Gasmolekülen an der Oberfläche fester Körper. Dringen die Moleküle bzw. Atome in das Innere der Substanz, so entsteht eine feste Lösung und man spricht von Absorption[2]). Die gleichen Definitionen lassen sich sinngemäß auf Lösungen übertragen.

Die Adsorption von Gasen und von gelösten Substanzen zeigt auffallende Analogien. Die Anzahl der von der Flächeneinheit adsorbierten Moleküle hängt von der Temperatur des Gases resp. der Lösung ab und überdies von der Gasdichte, resp. der Konzentration der Lösung. Gewöhnlich wird der Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge y und der Dichte resp. Konzentration c jeweils bei konstanten Temperaturen durch Kurven dargestellt, die man „Adsorptionsisothermen" nennt, die für die Erscheinung von charakteristischer Bedeutung sind. Die Chemiker, die sich vorwiegend mit der Adsorption von Lösungen beschäftigen, haben schon früh nach einer brauchbaren Formel für die Adsorptionsisotherme gesucht und benutzen jetzt noch den folgenden Ausdruck:

$$y = k \cdot c^n \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Darin bedeutet y die Menge adsorbierter Substanz (gewöhnlich pro g des Adsorbens, da es schwierig ist, pro cm^2 der Oberfläche zu messen), c die Konzentration der Lösung im Gleichgewichtszustand: k und n sollen konstante Größen sein, die aber von der Temperatur abhängen. Für die Adsorption von Gasen gilt der nämliche Ausdruck, wenn man nur die Konzentration der Lösung durch die Dichte des Gases ersetzt. In der vor-

[1]) Zusammenstellung der älteren Literatur: Mühlfahrt, Ann. d. Phys. (4), **3**, 328 (1900). Zusammenstellung der neueren Literatur: Freundlich, Kapillarchemie; Zsigmondy, Kolloidchemie; Bror Gustaver, Kolloidchem. Beihefte, Bd. XV.

[2]) Über die Nomenklatur: Adsorption, Absorption, Sorption; vgl. Gustaver loc. cit.

Digitized by Google

liegenden Arbeit beschränken wir uns auf die Erscheinung an Gasen, da erstens die Messungen hierzu genauer sind und sich über größere Temperaturgebiete erstrecken als bei Lösungen, und zweitens, weil die Natur der adsorbierten Stoffe bei den Gasen einfacherer Art als bei den Lösungen, wo es sich gewöhnlich um komplizierte Verbindungen, wie z. B. Farbstoffe, handelt. Die Überlegungen bleiben in beiden Fällen die gleichen.

Die Formel (1) wird auch tatsächlich in beiden Fällen mit gleichem Erfolg verwendet; allerdings darf ihr keine zu große Bedeutung beigemessen werden, da die Werte k und n praktisch nicht konstant sind. In der Literatur wird meistens angegeben, daß n im Bereich von 0,5 bis 0,1 liege, aber auch Werte bis 1 annehmen könne. Schon aus diesem Umstand erhellt, daß jener Formel nur der Charakter einer, je nachdem mehr oder weniger brauchbaren Interpolationsformel zugesprochen werden darf.

Fassen wir einmal den Verlauf einer Isotherme näher ins Auge. Es mögen also Ordinaten die Mengen der adsorbierten Substanz und als Abszisse die Gasdichte aufgetragen werden. Man findet experimentell, daß die Isothermen vom Koordinatenursprung aus linear ansteigen, d. h. daß die adsorbierte Menge proportional mit der Dichte wächst, solange diese nur kleine Beträge hat. Für tiefe Temperaturen ist dieser Proportionalitätsfaktor größer als bei höheren, und zwar ist dann der Anstieg oft so steil, daß eine genaue Entscheidung über die Neigung der Kurve in der Nähe des Nullpunktes unmöglich ist. Soll aber der bei höheren Temperaturen deutlich lineare Anstieg durch die Formel (1) wiedergegeben werden, so muß $n = 1$ gesetzt werden. Wird $n < 1$ angenommen, dann würde die Kurve mit senkrechter Tangente in den Nullpunkt einmünden, was dem Experiment widerspricht.

Bei hohem Druck und tiefer Temperatur beobachtet man bei vielen Gasen eine deutliche Sättigung. Das Adsorbens kann also bei der betreffenden Temperatur eine gewisse maximale Menge Gas an seiner Oberfläche festhalten, die durch Druckerhöhung nicht überschritten werden kann, sofern das Gas sich nicht kondensiert.

Dieser Sättigungszustand würde durch die Formel ausgedrückt, wenn der Exponent $n = 0$ gesetzt würde. k würde dann die Sättigungsmenge darstellen. Es wäre also nötig, den Exponent n längs der Kurve von 1 bis 0 veränderlich anzunehmen, womit natürlich die Bedeutung des Ansatzes vollkommen verschwindet.

Schreibt man die Formel folgendermaßen:

$$\ln y = \text{konst} + n \ln c$$

so sollten die Isothermen in einem Koordinatensystem mit $\ln y$ und $\ln c$ als Koordinaten durch Gerade dargestellt werden. Dieses trifft im allgemeinen nicht, oder doch nur bei Zulassung großer Fehler zu, wieder ein Hinweis auf die theoretische Bedeutungslosigkeit der Formel (1).

Digitized by Google

In dieser Arbeit soll nun versucht werden, eine Gleichung der Isotherme abzuleiten, die nicht nur die geometrische Form der Kurve treffen, sondern die sich auf eine physikalische Vorstellung des Adsorptionsvorganges gründen soll. Ferner wollen wir untersuchen, welcher Natur die Kräfte sind, die beim Adsorbieren eine Rolle spielen, und ob wir sie, wie es in letzter Zeit öfter vermutet worden ist[1]), mit der Molekularattraktion in Verbindung bringen können.

1. Teil
Phänomenologischer Ansatz für die Adsorptionsenergie

§ 1. Ein Näherungsansatz für kleine Dichten

Die Isothermen aller untersuchten Gase und an allen möglichen Adsorbentien weisen, wie schon bemerkt, bei kleinen Dichten einen linearen Anstieg auf. Es wird deshalb angezeigt sein, diesen Teil für sich zu untersuchen, da vermutlich das Gesetz für diesen Grenzfall einfacher aussieht und das Wesentliche doch schon treffen kann.

Langmuir[2]) hat durch seine Versuche über Adsorption an Glimmer und Glas bewiesen, daß die adsorbierte Menge in einer einfachen Molekülschicht über die Oberfläche verteilt ist. Versuche an Kohle konnten diesen Beweis nicht erbringen, da die Größe der aktiven Oberfläche[3]) bei porösen Stoffen unbekannt ist, aber durch Schätzung gelangt man, der Größenordnung nach, zum selben Resultat[4]). Wir dürfen also annehmen, daß die Adsorptionskräfte nur in unmittelbarer Nähe von der Oberfläche merkbar sind.

Wir machen daher folgende vereinfachende Annahme:

In einer Schicht von der Dicke Δ, unmittelbar an der Oberfläche des Adsorbens, sei die potentielle Energie eines Moleküls gleich dem innerhalb der Schicht überall konstanten Werte u, in Entfernungen größer als Δ sei jene Energie gleich 0. Im Zusammenhang mit den vorhergenannten Ergebnissen hat man sich dabei Δ von der Größenordnung eines Moleküldurchmessers zu denken.

In einem Gefäß sei ein adsorbierender Körper mit der aktiven Oberfläche F. Wir nennen dann die Schicht $F\Delta$, die den Körper umhüllt, den Adsorptionsraum. Den Restinhalt des Gefäßes, außerhalb dieser Schicht, wollen wir den Gasraum V nennen.

---

[1]) A. Eucken, Verh. d. D. Phys. Ges., **16**, 349 (1914) u. ZS. f. Elekt. Ch., 28, 6 (1922); Polányi, Verh. d. D. Phys. Ges., **18**, 55 (1916); L. Berényi, ZS. f. phys. Ch., **94**, 628 (1920); R. Lorenz u. A. Landé, ZS. f. anorgan. u. allg. Chemie, **125**, 47 (1922).

[2]) I. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc., **40**, 1382 (1918).

[3]) Die Wände der Poren gehören mit zur adsorbierenden Fläche.

[4]) Bror Gustaver, Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsproblems. Kolloidchem. Beihefte, Bd. XV.

Digitized by Google

Wir betrachten nun einen Zustand, bei dem N_1-Moleküle, von der Deckungssphäre ω, an der Oberfläche haften, während N_2-Moleküle im Raume frei vorhanden sind. Um genau zu definieren, was unter „haften" verstanden werden soll, denken wir alle Moleküle in identischer Weise mit einem Erkennungspunkt versehen. Liegt dieser Erkennungspunkt im Raume $F\Delta$, dann gilt das Molekül als an der Oberfläche haftend. Liegt er außerhalb, dann ist das Molekül frei. Es werde nun eine kleine Zahl δN-Moleküle dem ganzen Raume zugesetzt. Diese verteilen sich in δN_1, welche adsorbiert werden und δN_2, welche frei bleiben. Der zur Verfügung stehende Raum ist $F\Delta - N_1\omega$ resp. V, wenn man bedenkt, daß bei genügend kleiner Dichte der durch die freien Moleküle besetzte Raum $N_2\omega$ gegenüber V vernachlässigt werden kann. Nach dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip wird dann:

$$\frac{\delta N_1}{\delta N_2} = \frac{F\Delta - N_1\omega}{V} e^{u/kT}[1]) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

wobei der Faktor $e^{u/kT}$ nur im Zähler auftritt, da die potentielle Energie im Raum V gleich 0 gesetzt werden kann. Da wir es mit einer Anziehungskraft zu tun haben, hat der Exponent das positive Vorzeichen.

Schreibt man die Gleichung in der Form:

$$\frac{dN_1}{F\Delta - N_1\omega} = \frac{e^{u/kT}}{V} dN_2$$

so erhält man durch Integration:

$$N_1\omega = F\Delta - Ce^{-\omega \frac{N_2}{V} e^{u/kT}}$$

wobei C die Integrationskonstante ist.

Sinkt die Dichte im Gasraum auf 0, d. h. ist N_2 gleich 0, so wird auch gleichzeitig N_1 gleich 0. Daraus bestimmt sich die Integrationskonstante zu

$$C = F\Delta.$$

Die Anzahl der adsorbierten Moleküle wird somit[2]):

$$N_1 = \frac{F\Delta}{\omega}\left[1 - e^{-\omega \frac{N_2}{V} e^{u/kT}}\right] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Für große Dichten (N_2 = groß) nähert sich der Ausdruck asymptotisch dem Wert:

$$N_{1max} = \frac{F\Delta}{\omega} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3a)$$

Für kleine Dichten läßt sich der 2. Summand in der Klammer entwickeln, und man erhält:

$$N_1 = F\Delta \frac{N_2}{V} e^{u/kT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3b)$$

Die adsorbierte Menge wächst somit in diesem Grenzfalle proportional

[1]) k bedeutet die Boltzmannsche Konstante $= 1{,}37.10^{-16}$ erg.

[2]) Die vorstehenden Überlegungen wurden von Debye angegeben.

Digitized by Google

mit der Dichte. Gleichung (3b) läßt sich in logarithmischer Schreibart wie folgt ausdrücken:

$$\ln N_1 = \ln\left(F\Delta\frac{N_2}{V}\right) + \frac{u}{kT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Betrachten wir die Menge, die bei einer bestimmten Dichte im Gasraum (N_2/V = konst.) aber bei verschiedenen Temperaturen adsorbiert werden, so gilt für den Bereich des linearen Isothermenanstieges:

$$\ln y = \text{konst} + \frac{u}{kT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

wobei y[1]) die adsorbierte Menge in irgendeiner Einheit bedeutet, von der dann natürlich auch der Wert der Konstanten abhängt. Gleichung (5) liefert uns, für den Grenzfall kleiner Dichten, die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Temperatur bei konstant gehaltener Dichte. Tragen wir also den Logarithmus der Menge als Ordinate über der reziproken Temperatur als Abszisse auf, so sollten wir, nach dieser überschlagsweisen Rechnung, eine Gerade erhalten, deren Neigung uns die Adsorptionsenergie u mißt. Um den numerischen Wert von u zu ermitteln, verfährt man folgendermaßen:

Aus der experimentell gegebenen Isothermenschar suche man zwei Isothermen aus, die eine möglichst große Anzahl Meßpunkte bei kleinen Dichten aufweisen und bei denen die Neigung der Anfangstangente möglichst wenig Zweifel aufkommen läßt. Die Isothermen tieferer Temperaturen sind daher, ihres steilen Anstieges wegen, weniger gut zu gebrauchen. Sind nun zwei solche Anfangstangenten festgelegt, so kann man, bei irgendeiner Dichte, die linear extrapolierten Werte der Mengen y_1 und y_2 der Isothermen der Temperaturen T_1 und T_2 ablesen. Man wähle nun ein Koordinatensystem mit $\ln y$ als Ordinate und $1/T$ als Abszisse und trage die Werte $\ln y_1$ resp. $\ln y_2$ über den zugehörigen Werten $1/T_1$ resp. $1/T_2$ auf, verbinde die beiden Punkte durch eine Gerade, dann mißt uns die Neigung der Geraden gegen die Abszissenachse den Wert u/k, woraus die Adsorptionsenergie u erhalten wird. Verfährt man analog mit den übrigen Isothermen, so müssen die ihnen entsprechenden Punkte auf derselben Geraden liegen, was zur Kontrolle dienen kann. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse liefert den Wert der Konstanten in Gleichung (5), der aber zur numerischen Auswertung leider nichts beiträgt, da in der Konstanten, wie Gleichung (4) zeigt, das Produkt $F\Delta$

[1]) Unter der adsorbierten Menge versteht man gewöhnlich die Überschußmenge (vergl. S. 13), so daß eigentlich $y = N_1 - \frac{N_2}{V} F\Delta$ ist, d. h. die Anzahl Moleküle N_1 im Raume ΔF weniger der Anzahl $\frac{N_2}{V}\Delta F$, die darin vorhanden wäre, wenn dort dieselbe Dichte $\frac{N_2}{V}$ wie im Gasraume herrschte. Wegen der Kleinheit des zweiten Gliedes kann man näherungsweise y mit N_1 identifizieren.

Digitized by Google

steckt und wir über beide Faktoren nur rohe Schätzungen machen können[1]). Im III. Teil werden wir an Hand von zahlreichen Experimenten prüfen, ob die Punkte, die, wie oben geschildert, bestimmt werden sollen, wirklich auf einer Geraden liegen und werden eventuelle Abweichungen vom geradlinigen Verlauf zu erklären suchen.

Nachdem nun also die Adsorptionsenergie u bestimmt worden ist, bleibt in Gleichung (3) nur noch $F\mathcal{A}$ und ω unbestimmt. Mit unserem Ansatz erhält also die Isotherme die Form

$$y = A\left[1 - e^{-Be^{u:kT}\frac{N_2}{V}}\right] \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

in der A die Sättigungsmenge mißt und B eine Konstante ist, die mit der Deckungssphäre, d. h. den Moleküldimensionen in Zusammenhang steht. Durch passende Wahl von A und B lassen sich die Kurven für die Adsorptionsisothermen den Meßresultaten mehr oder weniger gut anpassen. Die Übereinstimmung ist befriedigend für kleinere Dichten, für die unser Ansatz eigentlich auch nur Gültigkeit beanspruchen darf. Man kann versuchen, unter Beibehaltung des sehr rohen Ansatzes für die potentielle Energie in das Gebiet größerer Dichten vorzudringen, indem man berücksichtigt, daß die Deckungssphären haftender Moleküle ineinander greifen können, was bei größeren Dichten doch wohl der Fall ist und eine merkliche Korrektur zur Folge haben kann. Das geschieht im nächsten § 2.

§ 2. Die Gleichung der Isotherme

Über die Energieverteilung an der Oberfläche des Adsorbens machen wir die gleiche Voraussetzung, wie im vorigen Paragraphen, nur wollen wir jetzt berücksichtigen, daß die Deckungssphären der haftenden Moleküle ineinandergreifen können. Es sollen wieder N_1-Moleküle an der Oberfläche haften und N_2 im Raume frei sein; die δN neu hinzugefügten verteilen sich zum Teil auf die Oberfläche, es seien δN_1 und zum Teil auf den freien Raum, δN_2. Angesichts der dichten Lagerung der N_1 vorhandenen, an der Oberfläche haftenden Moleküle steht den δN_1 neu hinzukommenden mehr Platz zur Verfügung, als wenn wir das Ineinandergreifen der Deckungssphären nicht berücksichtigten. Je größer die Anzahl N_1 ist, um so mehr wird sich der Unterschied gegen den vorigen Paragraphen bemerkbar machen. Man kann nun an Stelle von (2) den Ansatz machen:

$$\frac{\delta N_1}{\delta N_2} = \frac{F\mathcal{A} - N_1\omega + \alpha N_1\omega\frac{N_1\omega}{F\mathcal{A}} + \cdots}{V} \cdot e^{u:kT} \quad \ldots\ldots (7)$$

[1]) Aus den Versuchen von I. Langmuir, loc. cit., mit bekanntem F folgt für $\mathcal{A}$ ein unwahrscheinlicher Wert, da das Haften am Glimmer, der kristallinen Struktur entsprechend, nur an diskreten Stellen vor sich zu gehen scheint, wie Langmuir in seiner Arbeit selbst hervorgehoben hat.

Digitized by Google

wobei ω die Deckungssphäre bedeutet und α eine Zahl ist, die davon abhängt, wie sich die Sphären überdecken.

Der Zähler des Bruches ist dabei der Anfang einer Reihenentwicklung, welche in (7) um ein Glied weiter fortgesetzt erscheint als in (2). Denken wir uns z. B. ein Molekül frei im Raum, dann kann es allseitig von anderen Molekülen berührt werden. In diesem Falle[1]) wäre $\alpha = \frac{1}{4} \cdot \frac{17}{16}$. Haftet aber ein Molekül an der Wand, dann findet die Berührung durch neue Moleküle nicht mehr allseitig statt, so daß der Faktor α etwas geändert wird. Über den genauen Wert von α lassen sich natürlich keine Angaben machen, so daß es angezeigt erscheint, eine vergleichende Untersuchung anzustellen, mit verschiedenen mehr oder minder wahrscheinlichen Werten von α und die so erhaltenen Kurven mit den experimentellen Daten zu vergleichen.

Wir setzen zur Abkürzung:

$$x = \frac{N_1 \omega}{F \mathcal{A}}$$

dann nimmt Gleichung (7) nach Trennung der Variabeln folgende Form an:

$$\int \frac{dx}{1 - x[1 - \alpha x + \ldots]} = \int \frac{\omega}{V} e^{u/kT} dN_2 \quad \ldots \quad (8)$$

I. Fall: $\alpha = 0$. Dies entspricht der Annahme des ersten Paragraphen und führt zu der schon erörterten Lösung der Isotherme

$$y = A_I \left[1 - e^{-B_I \frac{N_2}{V} e^{u/kT}}\right] \quad \ldots \quad (I)$$

II. Fall: $\alpha = 1/4$. Dies entspricht angenähert dem Fall freier Moleküle, deren Deckungssphären allseitig überdeckt werden können. Die linke Seite von Gleichung (8) nimmt dann die bequeme Form

$$\int \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{2}\right)^2}$$

an. Die Integrationskonstante wird nach der gleichen Überlegung wie in § 1 bestimmt (es muß nämlich für $N_2 = 0$ zugleich $N_1 = 0$ werden). Die Gleichung der Isotherme erhält dann die Form:

$$y = A_{II} \left[1 - \frac{1}{1 + B_{II} e^{u/kT} \frac{N_2}{V}}\right] \quad \ldots \quad (II)$$

wobei A_{II} die Sättigungsmenge bedeutet, deren numerischer Wert von den Einheiten abhängt, in denen die adsorbierte Menge y gemessen wird und wo B_{II} die halbe Deckungssphäre darstellt. Wird speziell die adsor-

[1]) Vgl. Boltzmann, Kin. Gastheorie, II, § 59.

Digitized by Google

bierte Menge y in Anzahl Molekülen N_1 ausgedrückt, so nimmt A_{II} den Wert $\frac{2F\mathcal{A}}{\omega}$ an.

Für kleine Dichten erhält man den Ausdruck:

$$N_1 = F\mathcal{A}\frac{N_2}{V}e^{u/kT}$$

der mit Formel (3b) in § 1 übereinstimmt, wie das ja sein muß.

III. Fall: Statt eines einzigen Koeffizienten a wollen wir eine Reihe ansetzen. Im I. Fall lautete der Integrand auf der linken Seite:

$$(1-x)^{-1}$$

im II. Fall:

$$\left(1-\frac{x}{2}\right)^{-2}$$

Als mathematisch besonders einfache, aber physikalisch nicht weiter begründete Verallgemeinerung von diesem Ansatze würde der Ausdruck:

$$\lim_{n=\infty}\left(1-\frac{x}{n}\right)^{-n} = e^x$$

erscheinen. Legt man diesen zugrunde, so folgt für die Isotherme

$$N_1 = \frac{F\mathcal{A}}{\omega}\ln\left[1+\omega e^{u/kT}\frac{N_2}{V}\right]$$

oder

$$y = A_{III}\ln\left[1+B_{III}e^{u/kT}\frac{N_2}{V}\right] \quad \ldots\ldots \text{(III)}$$

Für kleine Dichten erhält man auch in diesem Fall die Formel (3b), aber dieser Ausdruck strebt keiner Sättigung zu, wenn wir große Dichten ins Auge fassen.

Die drei Fälle sind an Hand eines Beispieles illustriert. Die Isotherme $T = 249{,}5$ von Ammoniak ist durch 5 Meßpunkte festgelegt, die in der Fig. 1 durch kleine Kreise markiert sind. Bestimmt man die Konstanten in den Formeln so, daß möglichst geringe Abweichungen von den Meßresultaten erzielt werden, so ergeben sich die 3 Kurven von Fig. 1[1]). Die Formel I kann unter keinen Umständen die richtige Neigung der Kurve am Anfang und die richtige Krümmung am Knie der Kurve und einen wahrscheinlich richtigen Sättigungswert ergeben. Wo natürlich die Meßpunkte lange vor der Sättigung abbrechen, da läßt sich Formel I schon anpassen, was aber kein Beweis für ihre Richtigkeit ist. Kurve III mit ihrem ständigen Anstieg widerspricht augenfällig dem wahren Sachverhalt. Die Kurve nach Formel II, die sozusagen ein Mittelding darstellt, trifft die Meßpunkte mit ordentlicher Genauigkeit. Es soll damit nicht gesagt sein, daß Formel II daher streng begründet sei; sie ist und bleibt ebenfalls eine Näherungsformel, die sich aber, wie wir später sehen werden, bewährt

[1]) Die benutzten Einheiten vergl. S. 24.

Digitized by Google

und den großen Vorteil des einfachen Aufbaues für sich hat. Wir werden daher diese Formel bei den numerischen Rechnungen benutzen.

§ 3. Ein Ansatz für kontinuierliche Energieverteilung.

Die Annahme, die wir in § 1 gemacht haben, daß nämlich die Adsorptionsenergie von einem Werte u plötzlich auf den Wert 0 sinke, kann natür-

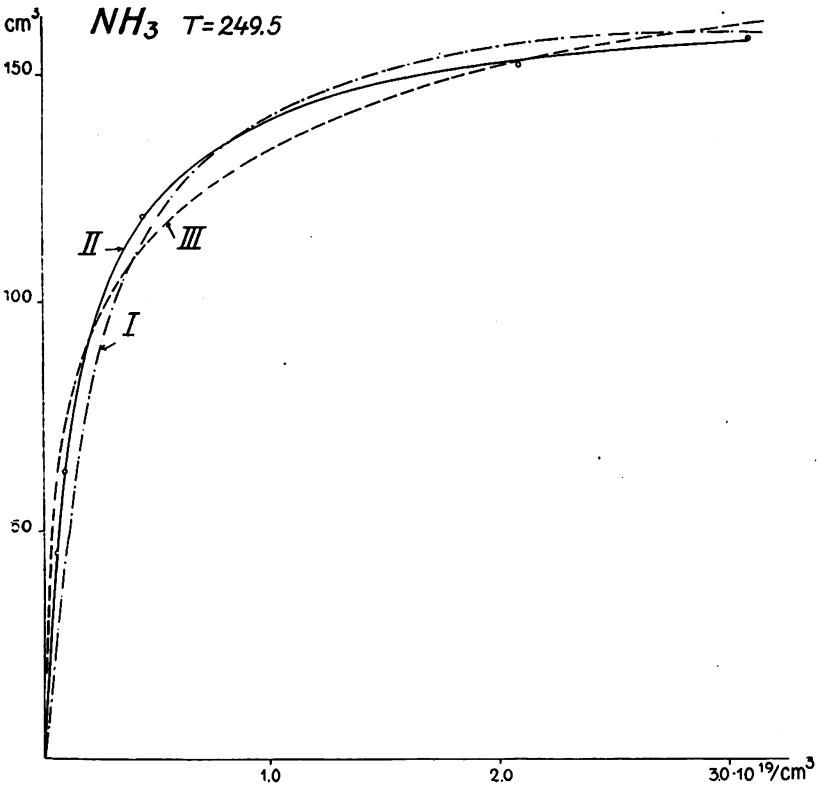


Fig. 1

lich nur als Näherung angesehen werden. In Wirklichkeit haben wir uns eine stetige Abnahme der Energie mit wachsender Entfernung von der Oberfläche vorzustellen[1]). Für die Energie benutzen wir den üblichen Ansatz:

$$u = \frac{a}{h^n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

wobei h die Entfernung des Moleküls von der Oberfläche bedeutet und von $h = d$ (Molekülradius) bis $h = \infty$ veriiert, a und n sind konstante Größen.

[1]) Vgl. Eucken u. Polányi, loc. cit.

Digitized by Google

Denken wir uns einen Zylinder von der Höhe H und den Basisflächen F, von denen die eine eine adsorbierende Wirkung ausüben soll auf das im Zylinder befindliche Gas. Ohne Adsorbens würde im ganzen Gefäß die Dichte ρ_0 herrschen (vgl. Fig. 2 Kurve I). Fügen wir das Adsorbens zu, dann steigt die Dichte in seiner Nähe und muß folglich, da wir dem Zylinder kein frisches Gas beigeben, in größerer Entfernung unter den Betrag ρ_0 sinken, und zwar dürfen wir diesen Wert ϱ' im Abstand einiger Moleküldurchmesser als praktisch konstant betrachten. Durch diese Dichteverminderung wird die adsorbierte Menge experimentell[1]) bestimmt; ϱ' nennen

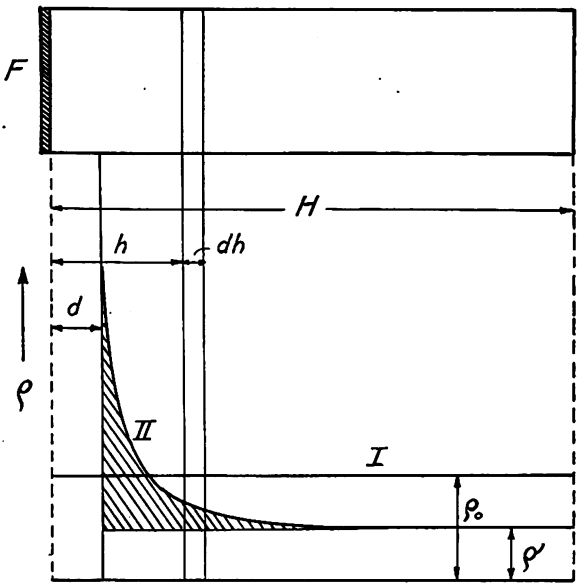


Fig. 2

wir die Gleichgewichtsdichte. In der Figur ist die schraffierte Fläche proportional der adsorbierten Menge.

Solange wir uns auf kleine Gleichgewichtsdichten beschränken, können wir für die Anzahl Moleküle in einer Schicht im Abstand h und der Dicke dh schreiben:

$$n(h) = F\rho' e^{u/kT} dh \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

und wenn man für u seinen Wert einsetzt:

$$n(h) = F\varrho' e^{\frac{a}{h^n} \cdot \frac{1}{kT}} dh \quad \ldots\ldots\ldots (10')$$

[1]) Direkt gemessen wird die Druckabnahme.

Digitized by Google

Um die adsorbierte Menge[1]) y zu erhalten, hat man über die ganze Höhe H des Zylinders zu integrieren und erhält:

$$y = C \int_d^H \left(e^{\frac{a}{h^n} \cdot \frac{1}{kT}} - 1 \right) dh \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

C hängt dabei von den Einheiten ab, in denen sich y ausdrückt. Die untere Integrationsgrenze d bedeutet den Molekülradius, im Vergleich zu welchem die Höhe H des Zylinders, als obere Integrationsgrenze, so groß ist, daß man sie unbedenklich durch ∞ ersetzen kann. Man hat somit den folgenden Ausdruck zu integrieren:

$$y = C \int_d^\infty \left(e^{\frac{a}{h^n} \cdot \frac{1}{kT}} - 1 \right) dh \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)'$$

Der Exponent des Integranden läßt sich zunächst etwas umformen. Man setze:

$$\frac{a}{h^n \cdot k} \cdot \frac{1}{T} = \frac{a}{d^n \cdot k} \left(\frac{d}{h} \right)^n \cdot \frac{1}{T}$$

Der Ausdruck $\frac{a}{d^n \cdot k}$ ist dann für das Molekül charakteristisch, denn er mißt die potentielle Energie bei Berührung mit der Oberfläche; er hat die Dimension einer Temperatur und wir wollen ihn mit Θ_a bezeichnen, um an die Begriffe Temperatur und Adsorption zu erinnern. Diese charakteristische Temperatur Θ_a ist gewöhnlich höher[2]) als die Temperaturen, bei denen wir experimentieren.

Führen wir folgende Abkürzungen ein:

$$\Theta_a = \frac{a}{d^n \cdot k}; \quad \frac{\Theta_a}{T} = \xi; \quad \frac{h}{d} = \lambda; \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

so wird:

$$\frac{a}{h^n \cdot k} \cdot \frac{1}{T} = \xi \lambda^{-n} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Substituieren wir diese Abkürzung (13) im Ausdruck (11)' für die Menge, so erhält man:

$$y = C \cdot d \int_1^\infty \left(e^{\xi \lambda^{-n}} - 1 \right) d\lambda \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

---

[1]) Unter der adsorbierten Menge ist die Überschußmenge verstanden; in der Fig. 2 nur die schraffierte Fläche, nicht die ganze Fläche unter Kurve II. Daher steht auch das -1 im Integrand.

[2]) Eine Abschätzung gibt P. Debye, Physica (1921).

Digitized by Google

1. Diskussion für große Werte von $\xi = \frac{\Theta_a}{T}$

Für große Werte von ξ läßt sich der Ausdruck (14) am leichtesten mit Hilfe einer semikonvergenten Reihe integrieren. Zu diesem Zwecke setze man:

$$\lambda = (1 + \eta)$$

und entwickle den Ausdruck:

$$\lambda^{-n} = (1 + \eta)^{-n} = 1 - n\eta + \frac{n(n+1)}{2!}\eta^2 - \dots$$

Setzt man diese Entwicklung in Gleichung (14) ein, so geht diese über in:

$$y = C d e^{\xi} \int_0^{\infty} e^{-\xi n \eta} \left[1 + \frac{n(n+1)}{2!}\xi\eta^2 - \frac{n(n+1)(n+2)}{3!}\xi\eta^3 \right. \\ \left. + \left(\frac{n(n+1)}{2!}\right)^2 \frac{\xi^2\eta^4}{2!} + \dots \right] d\eta \qquad (15)$$

Das -1, das im Integrand der Gleichung (14) steht, kann man bei dieser Entwicklung vernachlässigen.

Der Ausdruck (15) läßt sich gliedweise integrieren, wenn man bedenkt, daß allgemein gilt:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha\eta} \cdot \eta^{(n-1)} d\eta = \frac{\Gamma(n)}{\alpha^n} = \frac{(n-1)!}{\alpha^n}$$

Also wird:

$$y = C d e^{\xi} \left[\frac{1}{n\xi} + \frac{(n+1)}{n^2} \cdot \frac{1}{\xi^2} - \dots \right] \dots\dots\dots (16)$$

und in logarithmischer Schreibart:

$$\ln y = \text{konst} + \xi + \ln\left(\frac{1}{n\xi} + \dots\right) \dots\dots\dots (16')$$

Vergleicht man dieses Resultat mit dem, das aus den Näherungsbetrachtungen des ersten Paragraphen folgte und das wir damals bestimmt hatten zu[1]:

$$\ln y = \text{konst} + \xi \dots\dots\dots\dots (16'')$$

so fällt auf, daß der jetzt erhaltene Ausdruck (16)′ ganz gleich beginnt, und man wird vermuten, daß der dritte Term auf der rechten Seite die Rolle eines Korrekturgliedes spielt.

Tragen wir, wie früher, $\ln y$ als Ordinate über ξ als Abszisse auf, so stellt (16)′ annähernd eine Gerade dar, die für große ξ asymptotisch in die Richtung der Geraden, die durch (16)″ definiert ist[2]), übergeht. In Fig. 3

[1]) Vgl. Gleichung (5) § 1, wo für ξ der Wert $\xi = u/kT$ steht.

[2]) In Fig. 3 die Gerade a; statt $\ln y$ ist logy aufgetragen.

Digitized by Google

ist Gleichung (16)′ durch den Ast b wiedergegeben, wobei, da es nur auf die Neigung der Kurve ankommt, die Konstante willkürlich gleich 0 gesetzt wurde. Die Wahl von n ist bedeutungslos, da eine Änderung des

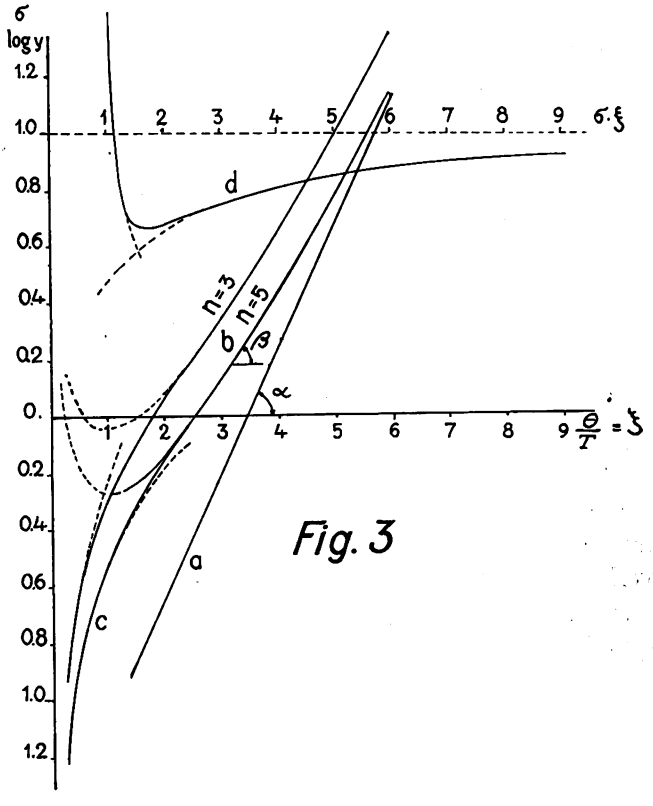


Fig. 3

Koeffizienten nur eine Parallelverschiebung der Kurve in Richtung der Ordinate zur Folge hat.

2. Diskussion für kleine Werte von $\xi = \frac{\Theta_a}{T}$

Für kleine Werte von ξ ist die eben besprochene Ableitung nicht mehr richtig. $\ln y$ würde nach Gleichung (16)′ bei $\xi = 0$ nach $+\infty$ steigen, während in Wirklichkeit bei $\xi = 0$, d. h. kleiner Adsorptionsenergie und hoher Temperatur, die adsorbierte Menge gegen Null, ihr Logarithmus somit gegen $-\infty$ streben sollte. Wir setzen nun zur Abkürzung, die gleichen Buchstaben wie früher benutzend:

$$\xi\lambda^{-n} = \zeta,$$

Digitized by Google

wobei aber jetzt ξ einen kleinen Wert ($\xi < 1$) haben soll. Durch diese Substitution geht Gleichung (14) über in:

$$y = \frac{Cd}{n} \xi^{1/n} \int_{\zeta=0}^{\zeta=\xi} (e^{\zeta} - 1)\, \zeta^{-\left(1+\frac{1}{n}\right)} d\zeta$$

und durch Integration:

$$y = Cd\xi \left[\frac{1}{n-1} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\xi}{(2n-1)} + \ldots \right] \quad \ldots\ldots (17)$$

Für kleine Werte von ξ stellt sich somit der Logarithmus der adsorbierten Menge dar als:

$$\ln y = \ln Cd + \ln \xi - \ln (n-1) + \ldots \quad \ldots\ldots (17')$$

Der entsprechende Ausdruck für große ξ lautet:

$$\ln y = \ln Cd + \xi - \ln \xi - \ln n + \ldots \quad \ldots\ldots (17'')$$

Die Fig. 3 ist so entstanden, daß man willkürlich $\ln Cd = 0$ setzt, da es uns ja nur auf die Neigung der Kurve ankommt. Es sind zwei Kurven[1]) für $n = 3$ und $n = 5$ gezeichnet. Die Äste b, für große ξ, gehen durch Parallelverschiebung auseinander hervor, wie das aus Gleichung (17)'' ersichtlich ist. Die Äste c, für kleine Werte von ξ, sind, wie die Figur zeigt, oder wie man es genauer der Gleichung (17)' entnehmen kann, einander ebenfalls annähernd parallel. Wir dürfen also annehmen, daß in dem praktisch vorkommenden Bereich von ξ die Neigung der Kurve vom Exponenten n unabhängig ist.

Eine experimentell gegebene Isothermenschar möge, wie in § 1 geschildert, so ausgewertet werden, daß $\ln y$ als Ordinate über $1/T$ als Abszisse aufgetragen wird. Wir werden später sehen, daß für die meisten Gase, die auf diese Weise aus dem Experiment bestimmten Punkte im $\ln y - 1/T$-Diagramm annähernd auf einer Geraden G liegen, die dem Ast b in Fig. 3 entsprechen würde. Es liegt leider keine Meßreihe vor, die uns den ganzen Verlauf der beiden Äste b und c vor Augen führen könnte, so daß diesen Überlegungen immer etwas Hypothetisches anhaftet.

Bei einem bestimmten Wert von $1/T$ sei nun die Tangente an die Kurve G unter dem Winkel α gegen die Abszisse geneigt. Legen wir nun den analytischen Näherungsausdruck

$$\ln y = \text{konst.} + \frac{u}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots a)$$

zugrunde, so ist

$$tg\alpha = \frac{u}{k}$$

---

[1]) In Fig. 3 ist statt des natürlichen log der Briggsche aufgetragen. $n = 3$ im Hinblick auf Dipole, $n = 5$ auf Quadrupole gewählt.

Digitized by Google

woraus man u berechnen kann. Legt man aber der Betrachtung die genauere Gleichung (17″) zugrunde, wonach für große ξ [1])

$$\ln y = \text{konst} + \frac{u}{k}\cdot\frac{1}{T} - \ln n\,\frac{u}{k}\cdot\frac{1}{T} + \ldots \quad \ldots\ldots \text{b)}$$

dann stellt $tg\alpha$ nicht mehr $\frac{u}{k}$ dar. Es muß nämlich $\frac{u}{k}$ größer sein als im Näherungsfall a), da in der Gleichung b) ein dritter Term auftritt mit negativem Vorzeichen. Um wieviel $\frac{u}{k}$ resp. u größer sein muß, lesen wir an der Kurve d in Fig. 3 ab, die man folgendermaßen findet:

Bei einem bestimmten Wert von ξ mögen die Äste a einesteils und b resp. c andernteils die Winkel α resp. β mit der ξ-Achse bilden. Nun setzen wir das Verhältnis der Neigungen der Kurven bei irgendeinem Wert von ξ

$$\sigma = \frac{tg\beta}{tg\alpha} = \sigma(\xi)$$

Man findet diesen Wert analytisch durch Differentiation der Näherungsgleichung und der genaueren Gleichung für ln y, und es zeigt sich, daß für große ξ (bis hinunter gegen 1) der Wert σ (ξ) von n [2]) ganz unabhängig ist, während für kleine ξ im praktisch vorkommenden Bereich um $\xi = 1$ herum, das σ (ξ) praktisch von n unabhängig ist.

Es möge nun eine experimentell gegebene Kurve G im $\ln y - 1/T$ Diagramm bei irgendeinem Wert 1/T den Neigungswinkel β haben.

Dann setzen wir:

$$tg\beta = \sigma\cdot\frac{u}{k}.$$

indem man für ein kleines Intervall die Kurve als geradlinig ansieht und schreibt:

$$\ln y = \text{konst} + \sigma\cdot\frac{u}{k}\cdot\frac{1}{T} = \text{konst.} + \sigma\xi.$$

Da aber u aus der experimentellen Kurve nicht unmittelbar bekannt ist, somit auch $\xi = u/kT$ noch unbestimmt bleibt, weiß man nicht, welcher Wert von σ zum Neigungswinkel β gehört.

Aber aus der Beziehung:

$$tg\beta = \sigma\xi T$$

läßt sich σξ bestimmen. Die Kurve d in Fig. 3 stellt nun die Funktion σ n Abhängigkeit von σξ dar. Sie gibt an, um wieviel die Adsorptionsenergie u

---

[1]) Hierin ist $n = \frac{a}{d^n}$, d. h. gleich der Adsorptionsenergie im Abstand des Molekülradius gesetzt. Es ist ja $\xi = \frac{\Theta_a}{T} = \frac{a}{d^n}\frac{1}{kT}$

[2]) n = Exponent im Ausdruck für die Adsorptionsenergie $u = \frac{a}{d^n}$.

Digitized by Google

größer ist, als wenn wir sie aus der Neigung der experimentellen Kurve nach der Näherungsformel berechneten. Sei u der nach der Näherungsformel bestimmte Wert, dann wäre der wahre Betrag der Energie $u_0 = u/\sigma$, der in der genaueren Formel b einzusetzen wäre.

II. Teil
Deutung der Adsorptionsenergie

In letzter Zeit ist vielfach auf die Analogie zwischen Adsorptionskräften und Molekularattraktion hingewiesen worden. In den Arbeiten von Eucken, Polányi, Lorenz und Landé[1]) ist diese Annahme in eine konkrete Form gebracht worden und hat durchweg zu befriedigenden Ergebnissen geführt. Die ältere Deutung der Adsorptionskräfte, als chemische oder kapillare[2]) Kräfte, darf auf Grund der zitierten Arbeiten als hinfällig betrachtet werden.

Nachdem aus den Arbeiten von Keesom und Debye hervorgeht, daß die Anziehung zwischen den Molekülen mit Erfolg als Coulombsche Kraft gedeutet werden kann, liegt es nahe, die Adsorption ebenfalls mit Hilfe elektrischer Kräfte zu erklären[3]).

Die Moleküle lassen sich in zwei Kategorien teilen: Moleküle mit permanentem Dipol und solche ohne Dipol. Gelegentlich ist das Dipolmoment relativ klein (Beispiel CO_2). Dann ist die Abgrenzung jener zwei Kategorien bezüglich ihrer Bedeutung für die Zustandsgleichung keine scharfe. Auch in dieser Arbeit wollen wir diese Trennung beachten.

Wir machen uns nun vom Adsorptionsvorgang folgende Vorstellung: Die Moleküle sind Systeme von elektrischen Ladungen und werden vom Adsorbens, das wir uns zunächst als eine, die Elektrizität vollkommen leitende Oberfläche vorstellen, nach den Gesetzen der Elektrostatik angezogen, wobei die Orientierung der Moleküle zu berücksichtigen ist.

Die Wärmebewegung wird diese Anziehung stören, und es wird sich ein Gleichgewicht einstellen, das sich, wie üblich, nach dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip bestimmen läßt. Die charakteristischen elektrischen Konstanten der Moleküle, die wir so berechnen, müßten dann, wenn unsere Überlegungen richtig sind, übereinstimmen mit den entsprechenden Größen, welche uns andere physikalische Erscheinungen, z.B. die Zustandsgleichung[4]) liefern.

Zum Schluß dieses Teiles soll noch der Einfluß des Adsorbens selber untersucht werden.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Sofern es sich nicht um Sorption von Dämpfen durch poröse Stoffe handelt.

[3]) Die Arbeit von Lorenz u. Landé ist während dieser Untersuchung erschienen.

[4]) P. Debye, Phys. ZS., 178 (1920); W. Keesom, Phys. ZS., 129 (1921).

Digitized by Google

§1. Berechnung der mittleren Adsorptionsenergie für Dipolgase

a) Ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit

Mit Hilfe der Spiegelungsmethode[1]) läßt sich auf einfache Weise die Wirkung einer leitenden Oberfläche auf ein System elektrischer Ladungen bestimmen.

Sei in Fig. 4 E die spiegelnde Oberfläche, h die Verbindungsstrecke der Molekülzentren PP′, die senkrecht zu E steht und ϑ der Winkel, unter welchem die beiden Dipolachsen zur Geraden h geneigt sind. Die Ladun-

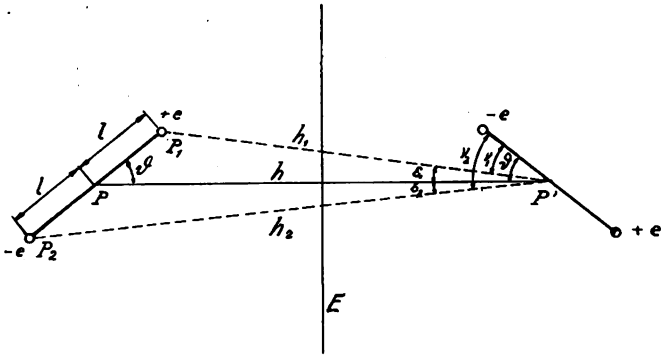


Fig. 4

gen + e, resp. — e sind je im Abstand l vom Molekülzentrum, so daß der Dipol[2]) das Moment

$$\mu = 2el \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

hat.

Das Potential im Punkt P ist:

$$\varphi = \frac{\mu}{h^2} \cdot \cos\vartheta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

und die potentielle Energie des ganzen Systems[3]):

$$u = -\frac{\mu^2}{h^3}(1 + \cos^2\vartheta)^{4}) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20)$$

Der Mittelwert über alle Lagen des Moleküls berechnet sich zu:

$$\bar{u}_0 = -\frac{\mu^2}{h^3}\left(1 + \frac{1}{3}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (20')$$

---

[1]) Debye Physica, loc. cit.

[2]) Der in diesem Fall als starr vorausgesetzt wird.

[3]) Die Ausrechnungen sind im Anhang Nr. 2.

[4]) Der entsprechende Ausdruck bei Lorenz, loc. cit., weicht davon ab, da er die Entfernung der gleichpoligen Ladungen gleich der Entfernung der Molekülzentren setzt, was für kleine Abstände ungenau ist.

Digitized by Google

wobei dieser Ausdruck allerdings nur einen Grenzwert darstellt für hohe Temperaturen. Denn nur dann darf mit genügender Näherung angenommen werden, daß alle Orientierungen des Moleküls gleich wahrscheinlich sind.

b) Mit Berücksichtigung der Polarisierbarkeit

Wir wollen nun nicht mehr annehmen, daß das Molekül durch einen starren Dipol allein charakterisiert sei. Es soll vielmehr, wie das durch die Lichtbrechung nahegelegt wird, außerdem noch durch ein elektrisches Feld verzerrt werden können. Jeder der Dipole, Bild und Spiegelbild, wird somit im andern ein Moment, nennen wir es m im Gegensatz zum permanenten Moment μ, induzieren, die ihrerseits das Feld wieder modifizieren, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Die Größe des induzierten Momentes seit proportional der am betreffenden Orte herrschenden Feldstärke E

$$m = \alpha E,$$

wobei α die Polarisationskonstante genannt wird. Sei M das totale, aus dem permanenten und dem induzierten Dipol resultierende Moment: es schließe mit der Verbindungsstrecke h der Molekülzentren den Winkel ϑ ein.

Führen wir die Abkürzung

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{h^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

ein, so ergibt sich für die potentielle Energie der beiden gespiegelten Dipole der Ausdruck[1]):

$$u = -\frac{\mu^2}{h^3}\left[\frac{2}{1-2\varepsilon}\cdot\cos^2\vartheta + \frac{1}{1-\varepsilon}\sin^2\vartheta\right] \quad \ldots\ldots (22)$$

Für $\varepsilon = 0$ geht dieser Ausdruck in die Form (20) über. Betrachten wir alle Lagen als gleich wahrscheinlich, was nur für den Grenzfall hoher Temperaturen zulässig ist, so folgt für die mittlere potentielle Energie:

$$\bar{u} = -\frac{\mu^2}{h^3}\cdot\frac{2}{3}\left[\frac{1}{1-2\varepsilon} + \frac{1}{1-\varepsilon}\right] \quad \ldots\ldots\ldots (23)$$

Im Faktor ε steckt die Polarisationskonstante α, über die sich folgende Betrachtung anstellen läßt. Wir fragen: Welches ist der größtmögliche Wert, den α überhaupt annehmen kann? Dieser tritt doch wohl dann auf, wenn die Ladungen vollkommen frei verschiebbar sind. Denken wir uns eine vollkommen leitende Kugel vom Radius a und führen wir diese in ein homogenes elektrisches Feld X. Die Kugel wird polarisiert und es entsteht auf ihr ein Moment m, das die Richtung des Feldes annimmt. Das Potential des gestörten Feldes lautet:

$$\varphi = -X\cdot x + \frac{m}{r^2}\cdot\cos\vartheta = -X\cdot r\cdot\cos\vartheta + \frac{m}{r^2}\cos\vartheta$$

[1]) Vgl. Anhang Nr. 3.

Digitized by Google

wenn r die Entfernung vom Kugelmittelpunkt zum Aufpunkt bedeutet und ϑ den Winkel zwischen r und der Feldrichtung. Auf der Kugeloberfläche, d. h. für $r = a$ muß das Potential gleich 0 sein, woraus folgt

$$m = a^3 X = \alpha X \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (24)$$

somit wird:

$$\alpha_{max} = a^3 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (25)$$

Der kleinste Wert von h ist $h = 2a$, so daß der größtmögliche Wert von

$$\varepsilon = \frac{\alpha_{max}}{h^3_{min}} = \frac{1}{8} \text{ ist}^{1}).$$

Setzen wir diesen Wert in Gleichung (23) ein, so erhalten wir für den maximalen Wert von

$$\bar{u} = -\frac{\mu^2}{a^3} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{26}{21}.$$

Wären die Moleküle unpolarisierbar, d. h. $\varepsilon = 0$, so wäre

$$\bar{u} = \bar{u}_0 = -\frac{\mu^2}{u^2} \cdot \frac{1}{6}.$$

Die maximale Vermehrung der potentiellen Energie, infolge der Polarisation ist demnach:

$$\frac{\bar{u}}{\bar{u}_0} = \frac{26}{21} = 1{,}238 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (26)$$

Im Falle tiefer Temperaturen sind die Dipole gerichtet, d. h. $\vartheta = 0$, so daß sich Gleichung (22) vereinfacht zu:

$$u = -\frac{\mu^2}{h^3} \cdot \frac{2}{1 - 2\varepsilon} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (27)$$

Für vollkommen polarisierbare Moleküle wird

$$u_{max} = -\frac{\mu^2}{a^3} \cdot \frac{1}{3}$$

während für unpolarisierbare

$$u_{0max} = -\frac{\mu^2}{a^3} \cdot \frac{1}{4}$$

wird. Die Vermehrung der potentiellen Energie infolge der Polarisation beträgt somit bei tiefen Temperaturen:

$$\frac{u}{u_0} = \frac{4}{3} = 1{,}333 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (28)$$

Um den Einfluß der Polarisation auf die potentielle Energie besser beurteilen zu können, schreiben wir Gleichung (27) in der Form:

---

[1]) Es gibt eine Reihe Substanzen, bei denen α größer als a^3 gefunden wird, wenn α formal aus der Dielektrizitätskonstante berechnet wird, während das bei der Berechnung von α aus optischen Daten nicht eintritt. Dieses Verhalten deutet immer auf das Vorhandensein permanenter Dipole.

Digitized by Google

$$u = -\frac{\mu^2}{h^3}\psi(\varepsilon)$$

wobei

$$\psi(\varepsilon) = \frac{2}{1-2\varepsilon}$$

bedeutet, und analog Gleichung (23)

$$\bar{u} = -\frac{\mu^2}{h^3}\bar{\psi}(\varepsilon)$$

$$\bar{\psi}(\varepsilon) = \frac{2}{3}\left[\frac{1}{1-2\varepsilon} + \frac{1}{1-\varepsilon}\right]$$

Die Werte $\psi(\varepsilon)$ resp. $\bar{\psi}(\varepsilon)$ stellen Grenzwerte für tiefe resp. hohe Temperaturen dar im Gebiet der theoretisch möglichen Werte von ε[1]).

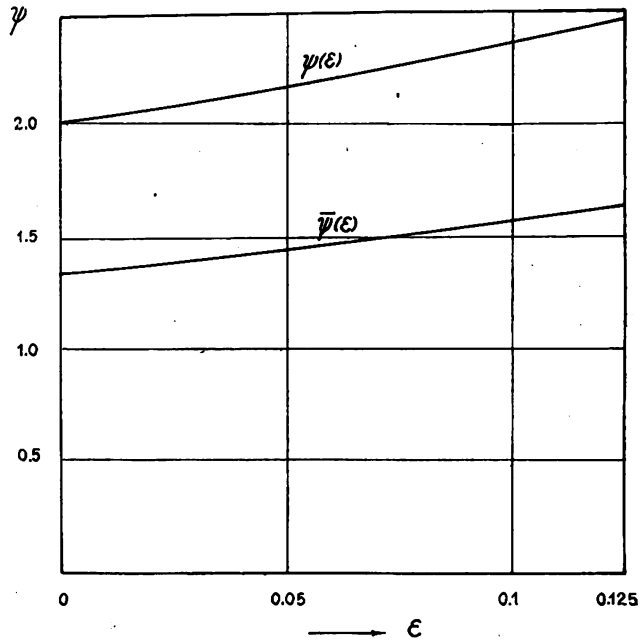


Fig. 5

c) Der störende Einfluß der Wärmebewegung[2])

In den Abschnitten a und b haben wir bei der Mittelwertsbildung alle Lagen des Moleküls als gleichwertig angesehen und dabei darauf hingewiesen, daß das nur dem Grenzfall hoher Temperaturen entspricht.

[1]) Siehe Fig. 5.

[2]) Vgl. Anhang Nr. 4.

Digitized by Google

Bei tiefen Temperaturen, wo die Wärmebewegung gering ist, werden die Dipolachsen vorzüglich senkrecht zur Wand stehend, was einem Minimum der Energie entspricht. Man erhält den Mittelwert der Energie $\bar{u}_T$ zu einer Temperatur T mit Hilfe des Maxwell-Boltzmannschen Prinzips:

$$\bar{u}_T = \frac{\int u\, e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int e^{-\frac{u}{kT}} du}$$

Wir wollen nun den Spezialfall behandeln, wo die Polarisation, also auch ε gleich 0 ist. Für $\varepsilon \neq 0$ gestalten sich die Rechnungen sofort komplizierter, ohne etwas prinzipiell Neues zu bringen. Im übrigen geht aus dem vorhergehenden Paragraphen hervor, daß der Einfluß der Polarisierbarkeit relativ

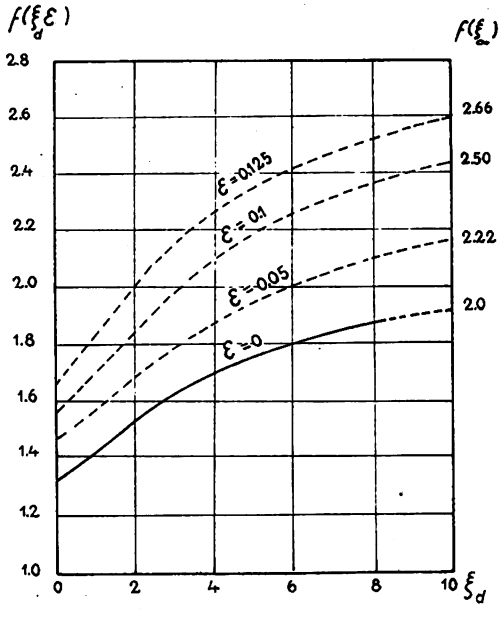


Fig. 6

nicht stark ins Gewicht fällt. Für $\varepsilon = 0$ haben wir die Energie des Dipols in Abhängigkeit des Winkels ϑ bestimmt zu:

$$u = -\frac{\mu^2}{h^3}(1 + \cos^2 \vartheta)$$

Wir setzen zur Abkürzung

$$\xi_d = \frac{\mu^2}{h^3} \cdot \frac{1}{kT} = \frac{\Theta_d}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (29)$$

Θ_d spielt dabei die Rolle einer, für das Molekül charakteristischen Konstanten und hat die Dimension einer Temperatur. Der Index d möge

Digitized by Google

an Dipol erinnern und allfälligen Verwechslungen mit dem im I. Teil benutzten Θ_a vorbeugen. k ist die Boltzmannsche Konstante $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg. Die mittlere potentielle Energie läßt sich dann nach dem angegebenen Verfahren berechnen. Das Resultat kann durch eine Figur dargestellt werden, in welcher auf der horizontalen Achse der Wert von ξ_d nach (29) abgetragen wird, während in vertikaler Richtung das Verhältnis von mittlerer Energie $\bar{u}$ zu der zum Abstande h gehörigen maximalen Energie $\left(\vartheta = \frac{\pi}{2}\right) k\Theta_d$ anzugeben ist[1]). Die letztgenannte Energiegröße, welche also gewissermaßen als Einheit dient, kann nach der Definition (29) von Θ_d auch aus der Formel

$$k\Theta_d = \frac{\mu^2}{h^3}$$

berechnet werden. Die Figur 6 enthält diese Darstellung als ausgezogene Kurve. Sie wurde durch graphische Integration ermittelt. Nach den Überlegungen des vorhergehenden Paragraphen sind uns von denjenigen Kurven, welche man bei Berücksichtigung einer endlichen

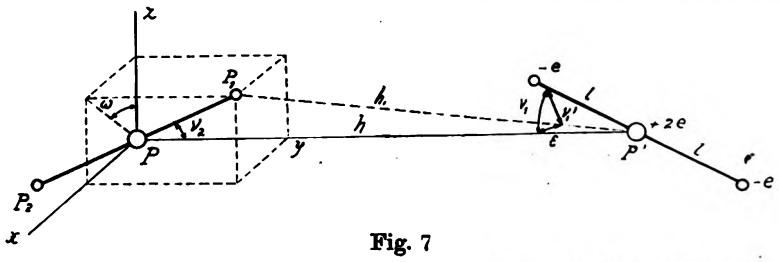


Fig. 7

Polarisierbarkeit zu erwarten hat, Anfangspunkt und Endpunkt, d. h. die Werte für $\xi_d = 0$ und $\xi_d = \infty$ bekannt, entsprechend den Temperaturen $T = \infty$ und $T = 0$. Ohne besondere Rechnungen auszuführen, wird man den Verlauf von $u/k\Theta_d$ als Funktion von ξ_d abschätzen können. In diesem Sinne sind die weiteren für endliche Werte von ε in die Figur gestrichelt eingetragenen Kurven aufzufassen. Man beachte übrigens, daß die Grundabszisse eigentlich um 1,0 tiefer liegt als in der Figur.

§ 2. Berechnung der mittleren Adsorptionsenergie für Quadrupolgase

a) Der Stangenquadrupol ohne Polarisation

Betrachten wir zunächst das einfachste Modell eines Quadrupols. Alle Ladungen sollen auf einer einzigen Achse liegen, und zwar eine positive Doppelladung + 2e, die wir uns im Nullpunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems denken wollen, und je eine negative Ladung — e

[1]) Vergl. Anhang Nr. 4.

Digitized by Google

in der Entfernung ± 1 vom Nullpunkt. Wir nennen ein solches System von Ladungen einen Stangenquadrupol. Statt nun den Spezialfall zweier gespiegelten Quadrupole zu betrachten, fassen wir den allgemeinen bei beliebiger gegenseitiger Orientierung ins Auge, da wir ihn später doch benötigen.

In der Figur 7 bedeuten P und P′ die Mittelpunkte der Moleküle, die um die Strecke h voneinander entfernt sein mögen. Wir legen nun das Koordinatensystem so, daß die Achse eines Quadrupols (in der Fig. 7 der rechts) in die y—z-Ebene fällt; sie sei unter dem Winkel ν_1 zur Verbindungsstrecke h geneigt. Die Achse des anderen Quadrupols liege in einer Ebene, die mit der y—z-Ebene den Winkel ω einschließt. Die Achse selbst bildet mit h den Winkel ν_2.

Nun gilt allgemein[1]) für das Potential im Punkt P:

$$\varphi_P = \frac{\tau}{2\,h^3}(3\cos^2\nu_1 - 1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (30)$$

wobei τ das elektrische Trägheitsmoment bedeutet und definiert ist durch

$$\tau = \Sigma\, el^2 = -2\,el^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (31)$$

Sei τ_1 das Trägheitsmoment des einen, τ_2 das des anderen Quadrupols, so erhält man für die potentielle Energie nach einigen Zwischenrechnungen[2]) folgenden Ausdruck:

$$u = -\frac{3}{4}\cdot\frac{\tau_1\tau_2}{h^5}[1 - 5\cos^2\nu_1 - 5\cos^2\nu_2 - 15\cos^2\nu_1\cos^2\nu_2 + 2(4\cos\nu_1\cos\nu_2 + \sin\nu_1\sin\nu_2\cos\omega)^2 + \ldots] \quad \ldots\ldots \quad (32)$$

Im Falle gespiegelter Quadrupole gelten die Bedingungen:

$$\left.\begin{aligned}\nu_1 &= \nu_2 = \nu\\ \tau_1 &= \tau_2 = \tau\\ \omega &= 0\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (33)$$

so daß sich der Energieausdruck vereinfacht zu:

$$u = -\frac{9}{4}\cdot\frac{\tau^2}{h^5}\left[1 + \frac{2}{3}\cos^2\nu + \cos^4\nu\right] \quad \ldots\ldots \quad (32')$$

Bildet man den Mittelwert über alle Lagen, die wir alle als gleich wahrscheinlich ansehen, so ergibt sich

$$\bar{u}_0 = -\frac{16}{5}\cdot\frac{\tau^2}{h^5}$$

als Grenzfall für hohe Temperaturen[3]).

---

[1]) Vgl. Debye, Phys. ZS., 178 (1920) und W. H. Keesom, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 24 § 6 u. Phys. ZS., 129 (1921).

[2]) Im Anhang Nr. 5.

[3]) Wir behandeln die Wirkung der Wärmebewegung beim Quadrupol nicht, da die Rechnungen zu umständlich sind; das Prinzip wäre dasselbe wie beim Dipol.

Digitized by Google

b) Die Polarisation des Stangenquadrupols

Das Molekül soll wieder wie in § 4 nicht nur den starren Quadrupol aufweisen, sondern noch durch das Feld verzerrt werden können. Es wird also jeder der Quadrupole eines Moleküls im anderen einen Dipol induzieren. Das Dipolmoment ist der am betreffenden Punkt herrschenden Feldstärke E proportional

$$m = \alpha E.$$

Daraus folgt für die potentielle Energie bei der Polarisation:

$$u_P = -\frac{\alpha}{2} E^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (34)$$

Die Größe und Richtung der Feldstärke ergibt sich aus dem Potential durch Differentiation nach den 3 Achsenrichtungen, so daß die Energie des induzierten Dipols sich ergibt zu:

$$u_P = \frac{9}{8} \alpha \frac{\tau^2}{h^8} [4 \cos^4 \nu + \sin^4 \nu] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (35)$$

Dabei ist τ das Trägheitsmoment des den Dipol erzeugenden Quadrupols und ν der Winkel, den die Achse des Quadrupols mit der Verbindungsgeraden der Molekülzentren einschließt. Wie ersichtlich, haben wir uns hier im Gegensatz zu früher damit begnügt, die Wirkung der Polarisation in erster Näherung anzugeben, indem die gegenseitigen Wirkungen der induzierten Dipole außer Betracht gelassen wurden.

c) Berechnung der mittleren potentiellen Energie allgemeiner gespiegelter Quadrupole mit Berücksichtigung der Polarisierbarkeit

Unter einem allgemeinen Quadrupol verstehen wir ein System von elektrischen Ladungen, das sich aus drei zueinander senkrechten Stangenquadrupolen aufbaut, derart, daß die positiven Ladungen alle auf einen Punkt konzentriert sind. Seien τ_x, τ_y, τ_z die 3 elektrischen Hauptträgheitsmomente und sei α die Polarisationskonstante; durch Mittelwertsbildung über alle Orientierungen des Quadrupols, wobei diese wieder als alle gleichberechtigt angesehen werden, gelangt man nach längerer Rechnung[1]) zu folgendem Ausdruck für die mittlere Energie gespiegelter Quadrupole:

$$\bar{u} = -\frac{16}{5} \cdot \frac{1}{h^5} \cdot [\tau_x^2 + \tau_y^2 + \tau_z^2 - (\tau_x \tau_y + \tau_y \tau_z + \tau_z \tau_x)]$$

$$+ \frac{3\alpha}{h^8} (\tau_x^2 + \tau_y^2 + \tau_z^2) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (36)$$

Die eckige Klammer im Ausdruck (36) stellt eine Kombination der Trägheitsmomente dar, die auch bei anderen Erscheinungen[2]) eine Rolle spielt. Wir bezeichnen sie, der Kürze halber, mit τ_k^2 und schreiben

[1]) Siehe Anhang Nr. 6.

[2]) Z. B. in der Zustandsgleichung; vgl. P. Debye, Phys. ZS., 21, 178 (1920) und bei den langsamen Elektronen; vgl. F. Zwicky, Phys. ZS., 24, 171 (1923).

Digitized by Google

$$\bar{u} = -\frac{3{,}2}{h^5}\tau_k^2 + \frac{3a}{h^8}\Sigma\tau^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (36)$$

Diese Beziehung gestattet, die Summe der Quadrate der elektrischen Trägheitsmomente zu bestimmen, wenn wir die Kombination τ_k^2 der Trägheitsmomente als bekannt voraussetzen.

Pauli[1]) gelangt in einer theoretischen Betrachtung über den Diamagnetismus zu einem Ausdruck, der $\Sigma\tau$ zu berechnen gestattet. Er erhält aber Werte dafür, die etwa zehnmal[2]) größer sind, als modellmäßig zu erwarten ist, so daß sie nicht als Kontrolle unserer Betrachtungen dienen können. Sonst ist mir keine Erscheinung bekannt, aus der man $\Sigma\tau$ oder $\Sigma\tau^2$ bestimmen und zum Vergleich heranziehen könnte.

§ 3. Betrachtungen über den Einfluß des Adsorbens

Unsere bisherigen Überlegungen fußen auf der Annahme, daß die Adsorption von der materiellen Beschaffenheit des Adsorbens unabhängig sei, als sei die adsorbierte Menge lediglich eine Funktion der Größenausdehnung der wirksamen Oberfläche und der Konstanten, welche die adsorbierten Moleküle kennzeichnen. Wir wollen nun suchen, ob es Mittel gibt, diese Annahme zu prüfen.

Bestünde diese Annahme zu Recht, so wäre die Adsorptionsenergie ausschließlich eine Funktion charakteristischer Molekülkonstanten. Als solche kommen zunächst in Betracht: das elektrische Moment μ bzw. das Trägheitsmoment τ und der Moleküldurchmesser d. Es sei nun angenommen, daß dieses die einzigen Konstanten des Moleküls sind, die sein Verhalten bestimmen. Man stellt dann fest, daß man nur in einer Weise aus ihnen einen Ausdruck von der Dimension einer Energie aufbauen kann, nämlich in der Form:

$$u_d = \frac{\mu^2}{d^3}$$

resp.

$$u_q = \frac{\tau^2}{d^5}$$

Eine andere für die Wärmebewegung charakteristische Energie ist der Ausdruck kT. Nennt man nun die charakteristische Temperatur der Adsorption Θ_d resp. Θ_q, je nachdem man mit Dipolen oder Quadropolen zu tun hat, so muß also

---

[1]) W. Pauli, ZS. f. Physik, 201 (1920).

[2]) $\Sigma\tau_{He} = 7{,}7 \cdot 10^{-25}$; $\Sigma\tau_{Ar} = 39 \cdot 10^{-25}$.

Digitized by Google

$$\Theta_d = \beta_d \cdot \frac{\mu^2}{kd^3}$$

$$\Theta_q = \beta_q \cdot \frac{\tau^2}{kd^5}$$

sein, wobei β_d und β_q Zahlenfaktoren sind. Die entsprechenden Überlegungen gelten aber gleichfalls für die kritische Temperatur T_k, so daß man für Dipol- resp. Quadrupolgase

$$T_{k_d} = \gamma_d \cdot \frac{\mu^2}{kd^3}$$

$$T_{k_q} = \gamma_q \cdot \frac{\tau^2}{kd^5}$$

setzen kann, mit andern Zahlenfaktoren γ_d und γ_q. So käme man also zum Schluß, daß zwischen Θ und T_k Proportionalität bestehen muß und der Proportionalitätsfaktor für verschiedene Gase von gleichem Typus stets derselbe ist.

Diese Überlegungen können indessen nur so lange als bindend angesehen werden, als tatsächlich das Molekül durch Durchmesser und Dipol resp. Quadrupol genügend gekennzeichnet ist.

Spielt auch noch seine Polarisierbarkeit α eine Rolle, dann kann aus α und d die dimensionslose Zahl α/d^3 gebildet werden und man kann für Dipolgase z. B. nur mehr behaupten, daß

$$\Theta_d = \frac{\mu^2}{kd^3} f(\alpha/d^3)$$

sein wird, wobei f eine durch Dimensionsbetrachtungen nicht zu bestimmende Funktion darstellt. Die Proportionalität zwischen Θ und T_k kann nicht mehr behauptet werden.

Infolgedessen ist es nicht angängig, wollte man für Abweichungen von jener Proportionalität die Eigenschaften des Adsorbens allein verantwortlich machen. Auch diese bewirken allerdings solche Differenzen, aber eine Trennung der beiden Effekte ist nicht möglich. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit könnte allerdings der Schluß auf eine besondere Wirksamkeit des Adsorbens gezogen werden, wenn festgestellt wäre, daß im vorliegenden Falle der Einfluß von α ein geringer ist. In welchem Sinne auch in groben elektrischen Bilde ein Einfluß des Adsorbens erklärt werden könnte, möge die folgende Überlegung zeigen.

Statt ein Leiter sei die adsorbierende Wand ein Dielektrikum von der Dielektrizitätskonstanten D. Sei u die potentielle Energie eines Systems elektrischer Ladungen, das an einem vollkommenen Leiter gespiegelt wird, dann ist die potentielle Energie u_D beim Dielektrikum[1])

[1]) Vgl. z. B. Abraham, Theorie der Elektrizität.

Digitized by Google

$$u_D = u \frac{D-1}{D+1}$$

Ferner wäre denkbar, daß bei kristallinen Adsorbentien, wie z. B. Glimmer, die Gitterkonstante maßgebend ist, was schon Langmuir[1]) vermutet hat.

Die Versuche sind leider zu spärlich, um diese Frage genauer zu diskutieren. Diese letzten Überlegungen tragen somit nur hypothetischen Charakter, sollen aber womöglich dazu beitragen, die Forschung in dieser Richtung anzuregen.

III. Teil

Experimentelle Belege

Bei der Auswahl der Versuche, die zur Prüfung der Theorie herangezogen werden sollen, mußte auf verschiedene Gesichtspunkte geachtet werden. Neben möglichst großer Meßgenauigkeit der Versuchsdaten ist es nötig, Isothermen zu finden, über deren Anfangsneigung kein Zweifel besteht, d. h. also Messungen der adsorbierten Menge bei kleinen Dichten und nicht zu tiefen Temperaturen. Ferner ist es nötig, mehrere Isothermen eines selben Gases zu kennen, um nach der in § 1 geschilderten Weise die Adsorptionsenergie zu bestimmen. Die vielen Versuche, die nur bei einer Temperatur vorgenommen worden sind, erweisen sich daher für unsere Zwecke als unbrauchbar.

Die meisten Versuche sind mit Kohle als Adsorbens durchgeführt worden, so daß die Größe der adsorbierenden Oberfläche unbekannt ist. Die Experimente von Langmuir an Glimmerfolien von bekannter Größe weisen diesen Übelstand nicht auf, so daß er zur Erkenntnis gelangen kann, daß die adsorbierte Schicht ungefähr von der Größenordnung eines Moleküldurchmessers ist. Neuere Untersuchungen von H. Evans und I. George[2]) über Adsorption von Kohlendioxyd an Glaswolle von bekannter Oberfläche, wobei die Glasfäden als zylindrisch angesehen worden sind, haben für die Schichtdicke einen Wert von 5 bis 6 Moleküldurchmessern ergeben. Bror Gustaver[3]) hat die Oberfläche von 1 g Tierkohle zu $3 \cdot 10^7$ cm² geschätzt, woraus sich für die Dicke der adsorbierten Schicht ebenfalls ein Wert von ein bis zwei Moleküldurchmessern ergibt.

Unsere Voraussetzungen werden also in dieser Beziehung durchweg durch das Experiment bestätigt. Durch die oben besprochenen Gesichtspunkte geleitet, ist nun folgende Auswahl des Versuchsmaterials getroffen worden:

---

[1]) Loc. cit.
[2]) Proc. Roy. Soc., **103**. 190 (1923).
[3]) Loc cit

Digitized by Google

1. Versuche von I. F. Homfray[1]): Adsorption von He, Ar, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4 an Kohle.

2. Versuche an A. Titoff[2]): H_2, N_2, NH_3 an Kohle.

3. Versuche von Bror Gustaver[1]): überhitzter Wasserdampf an Kohle.

4. Versuche von Patrick[3]): CO_2, SO_2 an Kieselsäuregel.

5. Versuche von L. Langmuir[4]): Ar, N_2, O_2, CH_4 an Glimmer.

§ 1. Die numerische Bestimmung der Adsorptionsenergie

Um die Adsorptionsenergie zu ermitteln, verfahren wir wie im ersten Teil § 1 geschildert. Man sucht sich die Isothermen mit gut ausgeprägter Anfangstangente aus, liest[5]) die bei einer beliebigen Dichte und verschiedenen Temperaturen adsorbierten Mengen ab, bildet deren Logarithmus und trägt diese Werte als Ordinaten über den zugehörigen Werten der reziproken Temperaturen als Abszisse auf. So ist Fig. 8 entstanden. Man sieht, daß die betreffenden Punkte annähernd auf Geraden liegen. Eine Ausnahme bilden NH_3 und SO_2. Wir haben ja gesehen[6]), daß bei Dipolen bei größer werdendem 1/T die Energie zunimmt, was sich in unserer jetzigen Darstellung durch ein Steilerwerden der Kurve ausdrückt.

Bei den Quadrupolgasen tritt diese Temperaturabhängigkeit der Energie infolge ihrer stärker ausgebildeten Kugelsymmetrie weniger zutage, so daß man von einer Krümmung der log y — 1/T-Kurve in diesem Sinne nichts spürt. Bei großen Werten von 1/T findet man eher eine Krümmung gegen die Abszisse, was aber auf die Unsicherheit der Anfangstangente von Isothermen tiefer Temperaturen zurückzuführen ist. Die Dipolnatur von Wasserdampf sollte eine Kurve ergeben, die wie die NH_3-Kurve gekrümmt ist; aber in diesem Fall liegen die 3 Punkte zu nahe beisammen, d. h. die Temperaturintervalle zwischen den 3 Isothermen sind zu klein (jeweils nur 5°), als daß man eine beobachtbare Krümmung erwarten dürfte.

Die Adsorption an Glimmer wurde nur bei zwei Temperaturen untersucht, so daß eine Kontrolle über die Geradlinigkeit da ausgeschlossen ist. Die Versuchstemperaturen 90° resp. 155° abs. würden die Abszissenwerte $1/T = 0{,}0111$ resp. 0,00645 bedingen. Da uns aber nur die Neigung der Kurven interessiert, haben wir uns das Koordinatensystem jeweilen so ver-

---

[1]) ZS. f. phys. Ch., 74, 129 (1910).
[2]) ZS. f. phys. Ch., 74, 641 (1910).
[3]) In der Zusammenfassung von L. Berényi, ZS. f. phys. Ch., 94, 628 (1920).
[4]) Loc. cit.
[5]) Eventuell durch lineare Extrapolation.
[6]) II. Teil § 2.

Digitized by Google

schoben gedacht, daß einer der Meßpunkte mit dem Koordinatenursprung zusammenfällt, um die Figur zusammenzudrängen.

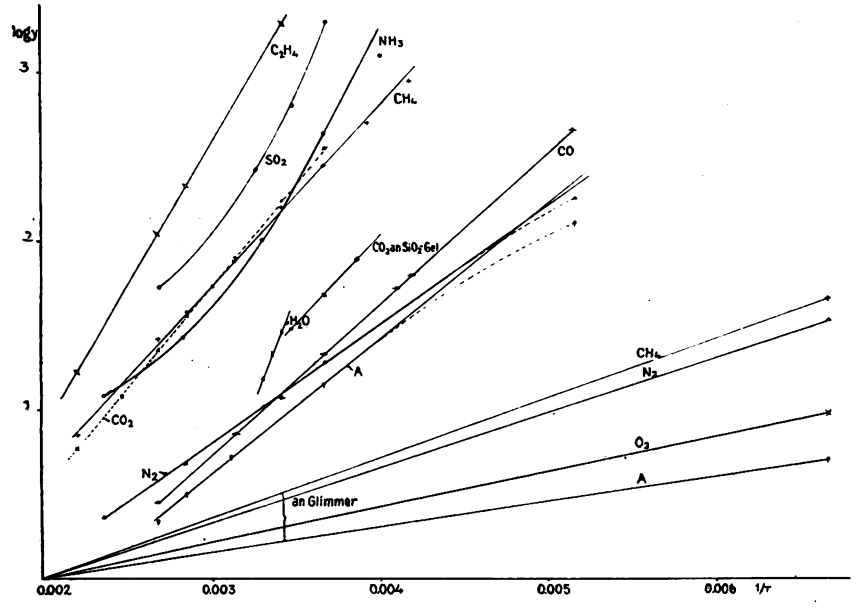


Fig. 8

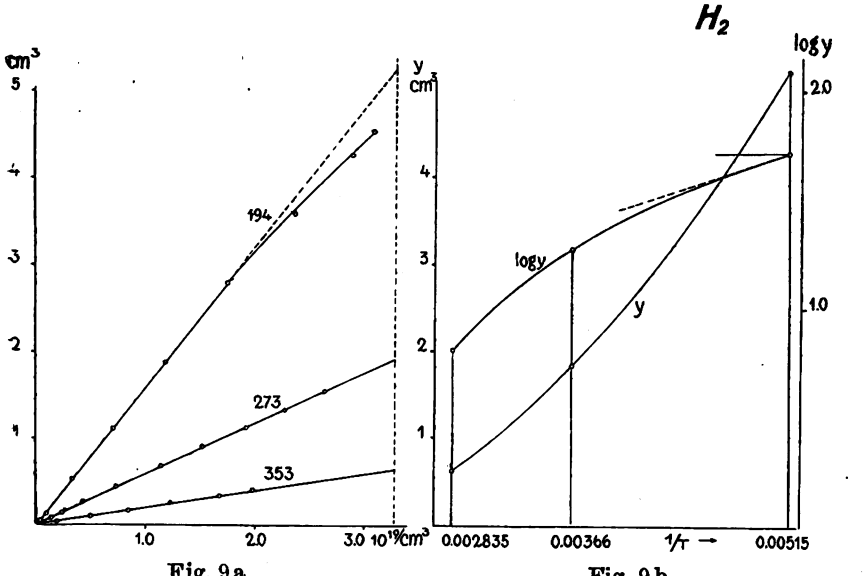


Fig. 9a Fig. 9b

Eine eigenartige Sonderstellung nimmt Wasserstoff ein. Es liegen 3 Isothermen vor bei $T = 194^0$, 273^0, 353^0 abs., über deren Anfangstan-

Digitized by Google

genten kein Zweifel herrschen kann. (Vgl. Fig. 9a.) Bei irgendeiner Dichte im Schaubild bei der gestrichelten Vertikalen, lesen wir die Mengen y ab und tragen deren Logarithmus über den betr. 1/T-Werten auf; dann erhalten wir eine gegen die Abszisse gekrümmte Kurve. (Vgl. Fig. 9b.) Es wäre nun möglich, daß die so gekrümmte Kurve uns den Ast c der Fig. 3 (im I. Teil) veranschaulicht. Aus der Neigung der log y-Kurve bei $1/T = 0{,}00515$ kann man mit Hilfe der Näherungsgleichung (5) die Adsorptionsenergie in erster Näherung bestimmen zu

$$u = 0{,}565 \cdot 10^{-13} \text{ erg.}$$

und daraus ergibt sich für das Verhältnis der charakteristischen Temperatur zur Versuchstemperatur der Wert:

$$\frac{\Theta}{T} = 2{,}14.$$

Will man aber der log y-Kurve die genauere Gleichung b (I. Teil, § 3) zugrunde legen, so hat man den näherungsweise bestimmten Wert u durch den Faktor σ, der in Fig. 3 abgelesen werden kann, zu dividieren. Wir haben früher gesehen, daß dieser Faktor σ vom Exponent n in der Formel für die potentielle Energie unabhängig ist.

An der Kurve d (Fig. 3) lesen wir bei $\sigma\xi = 2{,}14$ den Wert: $\sigma = 0{,}69$ ab. Daraus erhält man den genaueren Wert der Energie und der charakteristischen Temperatur:

$$u_0 = 0{,}82 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$$
$$\Theta = 6{,}06 \cdot 10^{2},$$

so daß bei $1/T = 0{,}002835$ (Punkt links in Fig. 9b) das Verhältnis Θ/T auf den Wert 1,7 sinkt. Vergleichen wir mit Fig. 3, so konstatiert man bei diesen relativ kleinen Werten von Θ/T schon eine Krümmung im Sinne unserer Wasserstoffkurve.

Diese Deutung trägt nun insofern sehr hypothetischen Charakter, als sie sich nur auf die Kenntnis von 3 Isothermen aufbaut. Es wäre daher

Ta-

Adsorbens	Kohle						
Gas	He	H_2	N_2	Ar	CO	CO_2	CH_4
$u \cdot 10^{13}$ erg	0,425	0,820	2,23	2,48	2,82	3,84	3,36
T_k	6	32	127	153	137	304	191
Θ/T_k	52,5	19,0	13,0	12,0	15,2	9,4	13,05
$\alpha \cdot 10^{25}$ cm³	2,05	8,0	17,1	16,4	19,7	19,1	25,0
$d \cdot 10^{8}$ cm	2,44	2,36	3,12	2,93	3,17	3,23	3,04
$\varepsilon_0 = \frac{\alpha}{d^3}$	0,0137	0,061	0,056	0,065	0,062	0,056	0,09

Digitized by Google

sehr erwünscht, wenn man die Versuche über größere Temperaturgebiete erstrecken könnte, um zu kontrollieren, ob die Überlegungen über die kontinuierliche Energieverteilung, wie wir sie in § 3 des I. Teiles gemacht haben, zu Recht bestehen.

Die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt. In der ersten Zahlenreihe stehen die Werte der Adsorptionsenergie aus den Neigungen der logy-Kurven in Fig. 8 nach der Gleichung (5) bestimmt. In der zweiten Reihe stehen die kritischen Temperaturen und in der dritten Reihe das Verhältnis der charakteristischen zur kritischen Temperatur[1]). Obwohl die Werte dieses Verhältnisses bei Kohle durchaus nicht konstant sind, so sieht man doch, daß sie alle höher sind als bei Glimmer und wir werden das dem Einfluß des Adsorbens zuschreiben müssen. In der 4. Reihe befinden sich die Werte der Polarisationskonstanten α, die man aus der Optik mit Hilfe der Molekularrefraktion P erhält. Es gilt die Gleichung:

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha$$

n = Brechungsindex, M = Molekulargewicht, ϱ = Dichte, N = Loschmidtsche Zahl = $6{,}06 \cdot 10^{23}$, α = Polarisationskonstante.

In der 5. Reihe steht der Durchmesser des Moleküls[2]) und in der letzten der Faktor ε_0, der bei den Betrachtungen über Polarisierbarkeit eine wichtige Rolle spielt. Man erkennt aber, daß ε_0 gegenüber der Einheit relativ kleine Werte hat.

Wir wollen nun den Einfluß des Adsorbens näher ins Auge fassen und vergleichen zu diesem Zweck Gase, die von Kohle und Glimmer adsorbiert worden sind; es betrifft dies Argon, Stickstoff und Methan. Wir

[1]) Vgl. damit die Werte bei R. Lorenz und A. Landé, loc. cit.

[2]) Der Arbeit von Debye, loc. cit. und der von M. Jona, Ph s. ZS., **20**, 14 (1919) entnommen.

belle I

			SiO_2-Gel		Glimmer			
C_2H_4	NH_3	H_2O	CO_2	SO_2	Ar	N_2	O_2	CH_4
4,97	3,5	8,55	3,32	3,8	0,48	1,03	0,68	1,113
283	406	647	304	430	153	127	155	191
13,0	6,4	9,8	8,1	6,55	2,34	6,02	3,25	4,32
37,1	22,1	15,2	—	37,9	—	—	15,6	—
3,54	2,36	2,1	—	2,52	—	—	2,9	—
0,084	0,168	0,165	—	0,237	—	—	0,064	—

Digitized by Google

bilden das Verhältnis der Adsorptionsenergie u_G an Glimmer zu den an Kohle u_k

Gas	u_G/u_k
Ar	0,194
N_2	0,462
CH_4	0,331
Mittel	0,33

Die drei Quotienten sind ziemlich verschieden voneinander, so daß man schwerlich eine Gesetzmäßigkeit daraus wird ableiten können.

Versuchen wir es, den Mittelwert 0,33 so zu erklären, daß wir die Kohle als vollkommenen Leiter, den Glimmer aber als Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstante $D = 5$ ansehen. Nach unseren früheren Ausführungen müßte dann das Verhältnis

$$\frac{u_G}{u_k} = \frac{D-1}{D+1} = \frac{2}{3}$$

sein. Dieser Wert ist größer als der maximale, experimentell bei N_2 gefundene, und so wird man annehmen müssen, daß es andere Eigenschaften des Adsorbens sind, bei Glimmer vielleicht solche kristalliner Natur, die für die Adsorption maßgebend sind.

Es liegen leider zu wenig systematische Versuche in dieser Richtung vor, als daß man die Frage endgültig entscheiden könnte.

§ 2. Prüfung des analytischen Ausdrucks für die Isothermen

Im I. Teil haben wir drei verschiedene Ausdrücke zur Darstellung der Isothermen untersucht und sind, an Hand eines konkreten Beispieles, zur Ansicht gelangt, daß sich die Meßreihe am besten durch Kurve II (vgl. Fig. 1) deckt, die durch folgende Formel dargestellt wird:

$$y = A\left[1 - \frac{1}{1 + Be^{u/kT} \cdot x}\right]$$

Darin bedeuten y die adsorbierte Menge in irgendeiner Einheit[1]), A die maximale adsorbierbare Menge, B eine Konstante, die mit den Dimensionen des Moleküls in Zusammenhang steht, u die Adsorptionsenergie, x die Anzahl Moleküle pro 1 cm³ des Gasraumes[2]), T die Versuchstemperatur und k die Boltzmannsche Konstante. Aus der Ableitung der Formel ging hervor, daß das Produkt .

[1]) Im allgemeinen cm³ red. auf Normalzustand.

[2]) Experimentell wird der Druck im Gasraum gemessen. Mit Hilfe der Zustandsgleichung, die in größerer Entfernung des Adsorbens Gültigkeit hat, erhält man die Zahl Moleküle pro cm³. Die hier eingeführte Größe x ist nicht identisch mit der auf S. 9 benützten.

Digitized by Google

$$AB = F\Delta$$

ist, wobei F die wirksame Oberfläche des Adsorbens bedeutet und Δ die fingierte Entfernung, auf die die Adsorptionskräfte wirken.

Längs einer einzelnen Isotherme können die Größen A und B immer konstant gehalten werden, hingegen gelingt dies nicht immer für die gesamte Isothermenschar.

Es ist experimentell sowohl, wenigstens aus den vorliegenden Versuchen, als auch theoretisch nicht sicher festzustellen, ob der Sättigungswert A eine Temperaturfunktion ist oder nicht. Im vorliegenden Fall hat sich einzig die Isothermenschar von CO_2 mit durchweg konstantem Sättigungswert darstellen lassen. Im allgemeinen sinkt der Sättigungswert mit steigender Temperatur. Die Kurven von Ammoniak konnten mit konstantem A und konstantem B dargestellt werden, hingegen ist die Energie u mit der Temperatur veränderlich angenommen worden, wie wir das bei Dipolgasen untersucht haben.

Bei Quadrupolgasen ließe sich der gleiche Weg einschlagen, wobei aber nicht bewiesen ist, ob die Temperaturabhängigkeit des Sättigungswertes oder der Energie, oder beides zusammen den Ausschlag gibt. Für Quadrupolgase habe ich es praktischer gefunden, den aus log y-Kurven in Fig. 8 bestimmten Energiewert für alle Isothermen zu gebrauchen und die Konstanten jeweilen anzupassen.

In den Tabellen ist auch das Produkt AB eingetragen. Auch dieses ändert sich im allgemeinen, und zwar wächst es mit steigender Temperatur. Da $AB = F\Delta$ ist, müßte die Strecke, auf die die Kräfte wirken, mit wachsender Temperatur zunehmen, oder man müßte annehmen, daß bei porösen Körpern, wie Kohle, die Größe der Oberfläche nicht temperaturbeständig ist.

Aus den nachfolgenden Tabellen und Kurven geht hervor, daß die Formel brauchbare Näherungsresultate liefert und überdies bietet sie neben der praktischen Verwendbarkeit, den Vorteil einer theoretischen Begründung.

In den nachfolgenden Figuren stellen die Ringe die beobachteten Werte dar, die ausgezogenen Kurven hingegen die gerechneten Werte.

Kohlendioxyd

$$u = 3{,}84 \cdot 10^{-13}\ \text{erg}\quad A = 196\ \text{cm}^3\quad B = 7{,}27 \cdot 10^{-24}\quad 2B = \omega = \frac{4\pi}{3} d^3,$$

woraus $d = 1{,}52 \cdot 10^{-8}$ cm.

Aus B erhält man immer die richtige Größenordnung der Molekül-Durchmesser, aber genaue Werte sind nicht zu erwarten. x = Anzahl Moleküle/cm³ im Gasraum, y = adsorbierte Menge.

Digitized by Google

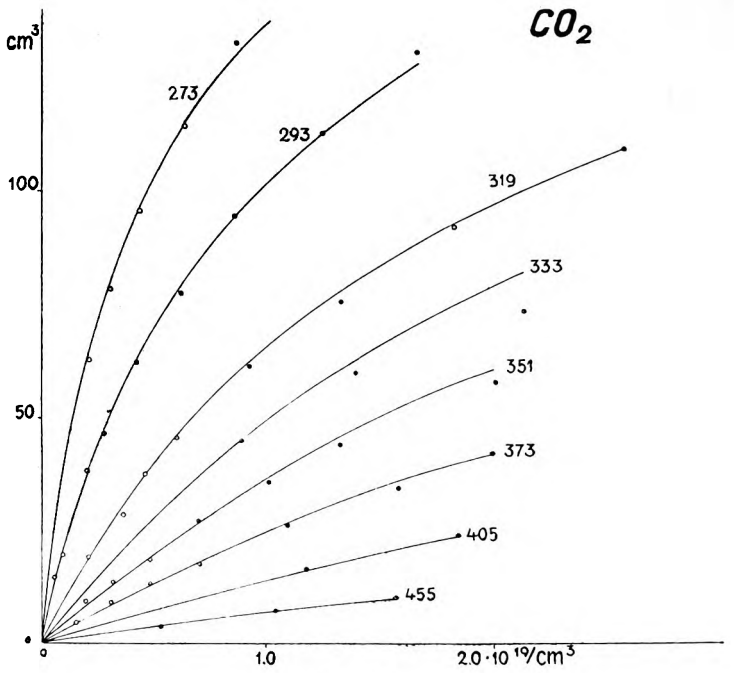


Fig. 10

T = 273

$x \cdot 10^{-19}$	y cm³	y beob.
0,213	63,3	62,8
0,309	80,4	78,2
0,437	97,0	95,5
0,636	115	114,5
0.860	129	133

T = 293

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,0662	13,4	14 4
0,096	18,6	19,5
0,209	36,8	38.0
0,2815	46,7	46,4
0,424	62,3	62,3
0,616	79,3	77,5
0,855	95,2	94,5
1,240	113,2	113,2
1,655	126,3	131,2

T = 319

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,213	19,0	19,2
0,368	30,8	28,2
0,459	37,1	37,4
0,608	46,3	45,7
0,928	63,0	61,2
1,325	78,8	75,8
1,815	94,0	92,2
2 56	110 8	110,0

T = 333

$x \cdot 10^{-19}$	x	y beob.
0,89	45,5	45,0
1,39	63,2	60,1
2,125	82,8	73,9

T = 351

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,199	8,23	9,4
0,323	13,3	13,8
0,486	19,4	18,6
0,705	26,9	27,3
1,01	36,2	36,1
1,32	45.1	44,0
2 005	61.2	58,5

T = 373

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,1585	4,3	4,8
0,315	8,25	9,1
0,490	12,7	13,4
0,707	17,6	18,0
1,094	26,3	26,4
1,575	35,5	34,7
1,990	42,8	42,4

Digitized by Google

T = 405

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
1,175	16,3	16,9
1,84	24,3	24,7

T = 455

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,535	3,92	3,9
1,04	6,67	7,4
1,57	10,2	10,8

Kohlenoxyd

$u = 2{,}82 \cdot 10^{-13}$ erg.

T.....	194,7	239,4	244,5	273	293	319,2
A	170	130	129	117,5	108,5	86,5
$B \cdot 10^{24}$	5,24	9,95	9,63	11,5	12,9	16,6
$A \cdot B \cdot 10^{22}$	8,93	12,95	13,4	13,5	14,0	14,35

T = 194,7

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,030	11,1	18,5
0,199	53,3	58,17
0,359	76,7	76,98
0,374	78,5	78,60
0,583	97,1	94,97
0,738	106,7	104,02
0,933	116,0	112,88
1,435	130,1	130,16
2,20	142	147,87

T = 244,5

$y \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,910	38,9	38,9
1,515	53,8	54,11
1,985	62,4	62,14
2,52	70,3	70,32
3,12	77,1	77,72

T = 293

$y \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,47	7,21	6,57
0,933	14,35	14,41
1,64	21,8	21,8
2,83	32,9	32,9

T = 239,4

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,409	24,6	25,62
0,762	39,4	39,38
1,30	55,5	54,56
1,74	65,0	62,89
2,19	72,4	71,33
2,715	79,2	78,97

T = 273

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,259	6,7	7,03
0,639	14,9	15,51
0,650	15,4	16,84
1,08	23,5	23,53
1,92	36,0	35,76
3,13	49,3	49,4

T = 319,2

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,65	5,79	5,81
1,55	12,7	12,67
2,54	19,01	19,01

Digitized by Google

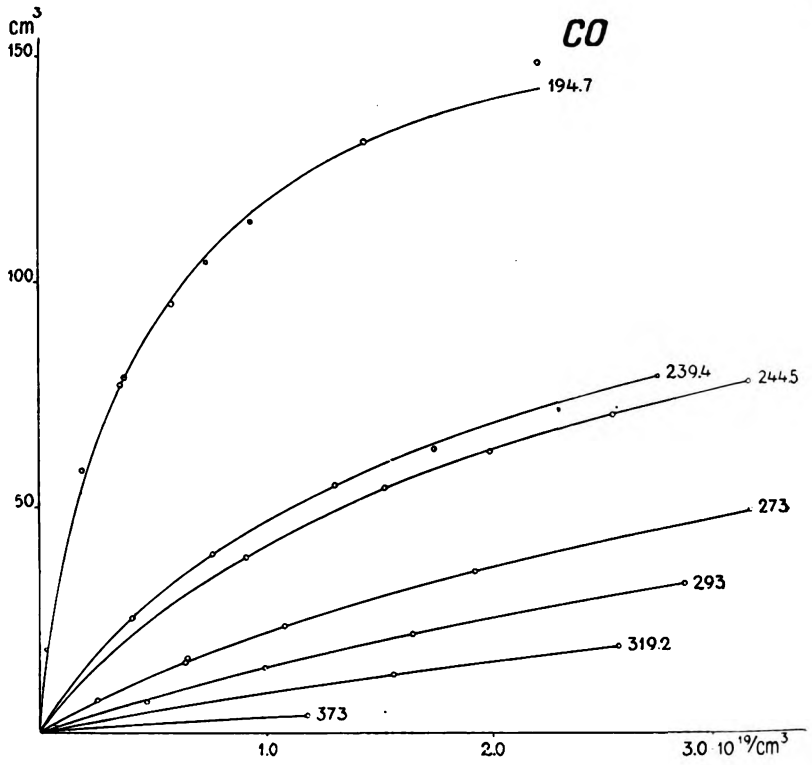


Fig. 11

7. Stickstoff

$u = 2{,}23 \cdot 10^{-13}$ erg.

T	$e^{u/KT}$	Acm³	$B \cdot 10^{24}$	$A \cdot B \cdot 10^{22}$
194	4680	60,6	1,38	0,836
273	406	38,4	4,63	1,78
303	222	36,8	4,79	1,76
353	103,5	23,2	7,1	1,65
424,5	47,6	13,05	11,7	1,53

T = 194

$x \cdot 10^{-19}$ cm²	y	y beob.
0,0075	0,3	0,145
0,0230	0,85	0,89
0,0626	2,3	3,46
0,332	10,72	12,08
0,75	19,75	20,02
1,36	28,9	27,94
1,945	33,7	33,42
2,72	38,6	38,39
3,71	42,7	43,51

T = 273

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,01525	0,115	0,111
0,043	0,29	0,298
0,1395	0,96	0,987
0,461	3,0	3,04
0,816	5,06	5,08
1,21	7,10	7,04
1,996	10,46	10,31
2,75	13,1	13,05

T = 303

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,0275	0,11	0,082
0,065	0,258	0,227
0,206	0,737	0,766
0,4625	1,73	1,718
0,767	2,76	2,764
1,110	3,9	3,875
1,457	4,93	4,959
2,08	6,66	6,646
2,41	7,51	7,490

Digitized by Google

T = 353

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,0312	0,047	0,0452
0,0729	0,116	0,115
0,252	0,418	0,433
0,545	0,905	0,902
0,814	1,345	1,317
1,29	2,018	2,007
1,707	2,575	2,572
2,15	3,18	3,180

T = 424,5

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,0431	0,0313	0,0371
0,0954	0,0693	0,0754
0,190	0,137	0,141
0,443	0,301	0,316
0,72	0,496	0,505
1,128	0,757	0,774
1,445	0,979	0,979
1,758	1,174	1,172

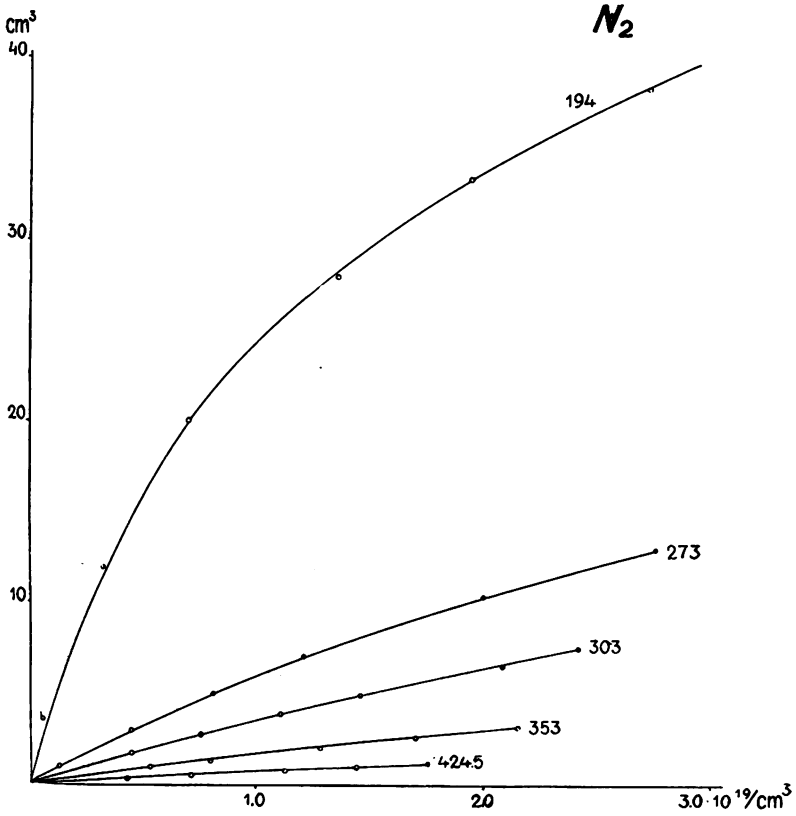


Fig. 12

Digitized by Google

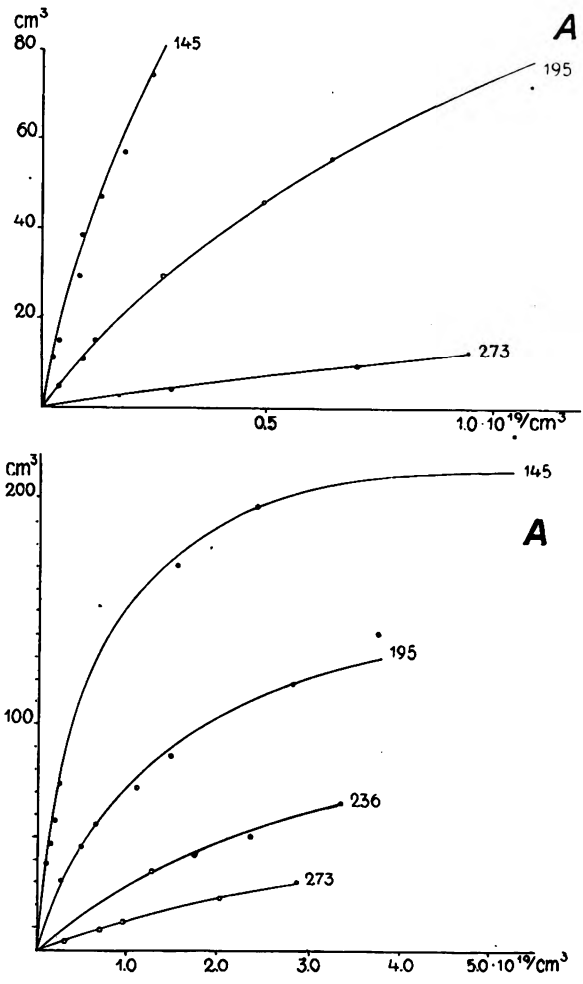


Fig. 13

Argon

$u = 2{,}48 \cdot 10^{-13}$ erg.

T.....	145	195	236	273
A.....	230	177,5	136,5	114
$B \cdot 10^{24}$.....	0,7	6,24	12,05	16,3
$AB \cdot 10^{22}$...	1,61	11,1	16,5	18,6

Digitized by Google

T = 145

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,0267	12,1	11,32
0,0402	17,3	15,20
0,0856	34,5	29,42
0,0897	35,7	38,65
0,130	48,3	47,14
0,181	62,2	57,00
0,241	76,0	74,3
0,650	131	149,6
1,525	174	171,2
2,41	191	190,7
5,29	211	228

T = 195

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,0397	4,97	4,76
0,0945	11,2	11,18
0,119	13,85	15,1
0,269	28,6	29,7
0,488	46,2	46,1
0,641	55,8	55,8
1,082	77,5	72,0
1,465	91,0	86,4
2,80	118,2	118
3,77	129,5	141

T = 236

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
1,268	35,5	35,51
1,71	43,8	42,70
2,33	53,5	51,07
3,34	65,6	65,64

T = 273

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,29	4,22	4,06
0,70	9,47	9,47
0,945	12,4	12,77
2,055	23,9	23,95
2,83	30,6	31,1

Ammoniak

T.....	249,5	273	303	353	424,5
$u \cdot 10^{13}$.....	3,64	3,57	3,50	3,36	3,34

A = 165
B = $13{,}3 \cdot 10^{-24}$

T = 249,5

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,064	45,8	45
0,104	63,2	63
0,438	119,3	119,3
1,52	148,5	147,3
2,09	152,5	151,8
3,09	156,5	157,5

T = 303

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,197	19,0	19,8
0,481	40,0	40,4
0,856	60,0	60,0
1,30	76,7	76,9
2,18	97,7	97,6
2,50	103,0	103,5

T = 424,5

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,146	1,05	2,09
0,3975	2,48	3,97
0,645	4,6	5,47
0,976	6,8	7,20
1,3	8,6	8,86
1,62	10,9	10,46

T = 273

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,0103	3,64	5,4
0,102	30,4	30,15
0,279	63,1	60,4
0,572	92	90,3
1,133	118	115,7
1,740	131	127,0
2,255	137,5	132,3
2,65	140,5	135,8

T = 353

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,206	4,95	6,72
0,48	10,72	11,75
0,759	16,5	16,85
1,17	24,3	24,03
1,58	31,2	31,08
2,065	38,3	38,59

Digitized by Google

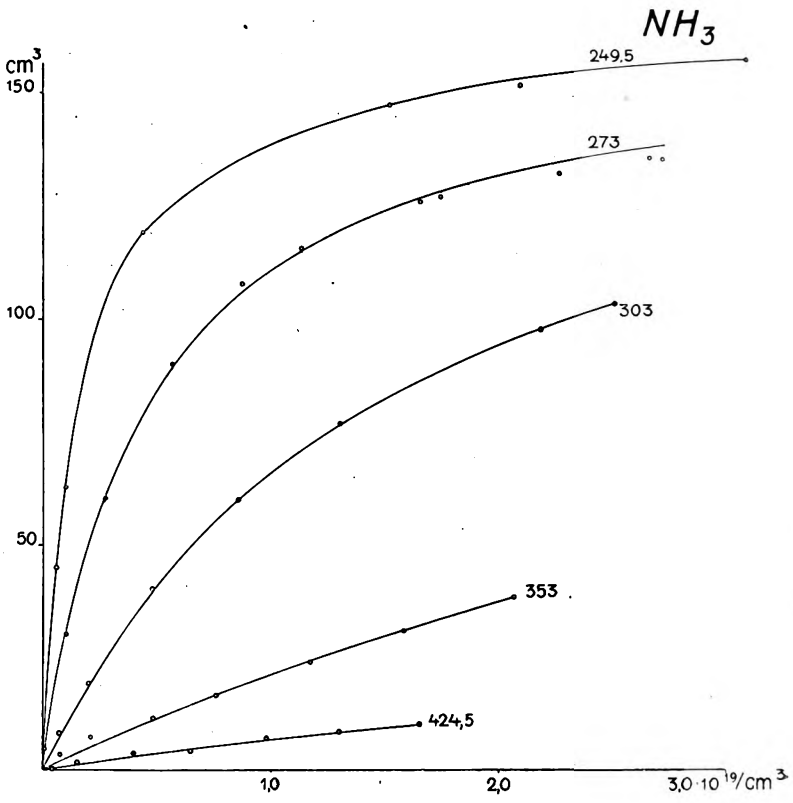


Fig. 14

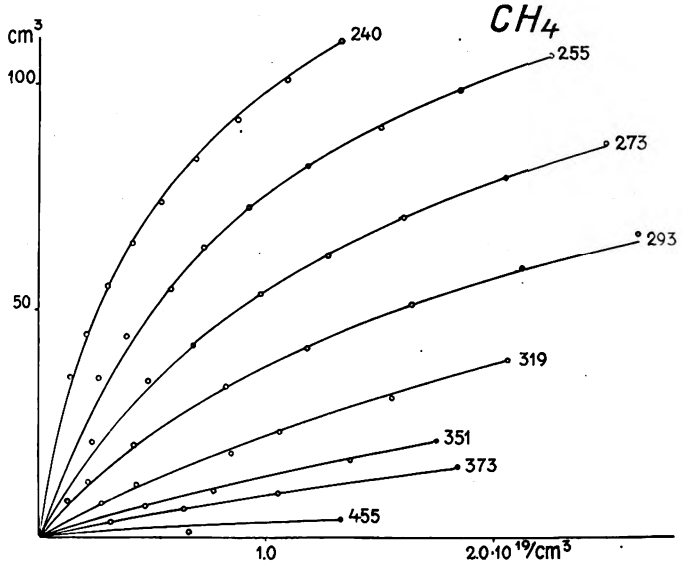


Fig. 15

Digitized by Google

Methan

$u = 3{,}36 \cdot 10^{-13}$ erg.

T.....	240	255	273	293	319	351	373
A	159	150	144	140	132	129	122
$B \cdot 10^{24}$	5,7	6,4	7,0	7,7	8,7	9,8	10,7
$AB \cdot 10^{22}$.....	9,1	9,6	10,0	10,7	11,5	12,6	13,0

T = 240

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,1455	31,2	35,21
0,214	42,2	44,64
0,307	54,1	55,36
0,4125	65,2	64,65
0,534	75,3	73,77
0,692	85,6	83,22
0,870	94,4	92,12
1,09	102,6	100,90
1,334	110,0	109,50

T = 255

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,267	32,3	34,80
0,392	43,2	44,10
0,576	55,8	54,53
0,725	63,9	63,70
0,923	73,2	72,58
1,185	82,5	81,90
1,500	91,0	90,16
1,845	98,3	98,60
2,25	104,8	106,68

T = 273

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,238	17,9	20,56
0,476	31,8	34,20
0,679	41,8	42,2
0,973	53,0	53,3
1,272	62,1	62,0
1,605	70,5	70,45
2,05	79,3	79,1
2,49	86,2	87,1

T = 293

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,132	6,23	7,53
0,228	10,5	11,98
0,420	18,1	20,00
0,821	31,5	33,10
1,175	41,1	41,65
1,04	51,2	51,20
2,12	59,6	59,36
2,63	67,25	67,26

T = 319

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,2795	6,93	7,08
0,426	10,45	11,47
0,845	19,3	18,67
1,055	23,2	23,20
1,552	31,4	30,83
2,055	38,7	38,9

T = 351

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,470	6,32	6,47
0,777	10,13	10,27
1,37	16,9	16,8
1,75	20,8	21,0

T = 373

$x \cdot 10^{-19}$	y	y beob.
0,320	3,02	3,02
0,643	5,98	5,92
1,05	9,4	9,4
1,84	15,5	15,53

Digitized by Google

Stickstoff an Glimmer

$u = 1{,}035 \cdot 10^{-13}$ erg. $A = 38$ $B = 0{,}47 \cdot 10^{-18}$

$x \cdot 10^{-14}$	y mm^3	y beob.
2,26	12,6	12,0
2,754	14,3	13,4
3,23	15,8	15,1
4,04	17,9	17,0
4,92	19,8	19,0
5,98	21,6	21,6
7,66	24,85	23,9
10,5	26,5	25,5
14,0	28,7	28,2
19,23	30,8	30,8
27,45	32,6	33,0

$x \cdot 10^{-14}$	y mm^3	y beob.
1,035	0,247	0,43
1,83	0,433	0,43
23,9	4,94	4,8
30,9	6,2	6,2

Die Mengen in mm^3 beziehen sich auf eine Fläche von 5750 cm^2 bei allen Versuchen an Glimmer.

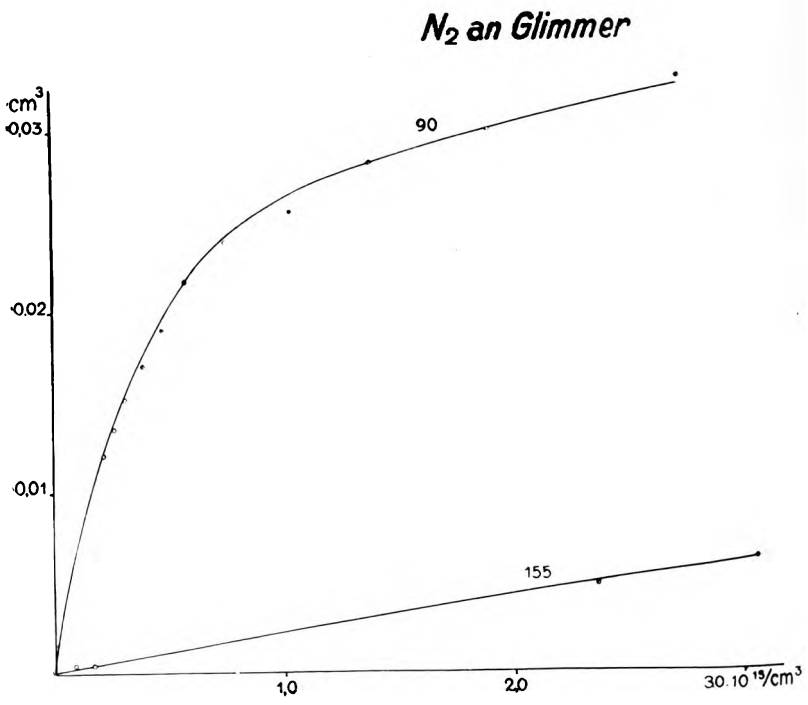


Fig. 16

Digitized by Google

Sauerstoff an Glimmer

$u = 0{,}68 \cdot 10^{-13}$ erg. $A = 19{,}9$ $B = 3{,}9 \cdot 10^{-18}$

T = 90

$x \cdot 10^{-14}$	y mm^3	y beob.
2,71	4,27	4,26
3,74	5,45	5,45
22,9	13,9	14,0
33,9	15,4	15,4

T = 155

$x \cdot 10^{-14}$	y mm^3	y beob.
17,1	2,85	2,9
30,7	4,6	3,5

Methan an Glimmer

$u = 1{,}113$ $A = 105{,}7$; $B = 0{,}1885 \cdot 10^{-18}$; $AB = 19{,}9 \cdot 10^{-18}$

T = 90

$x \cdot 10^{-14}$	y mm^3	y beob.
2,18	28,3	30,6
2,98	35,25	36,3
4,20	43,7	43,7
6,47	54,9	52,7
14,0	7,41	71,2
20,9	82,2	82,2

T = 155

$x \cdot 10^{-14}$	y mm^3	y beob.
0,611	0,259	0,29
1,92	0,74	0,89
16,85	6,17	6,1
28,9	10,13	8,9

T 155

$A = 24{,}7$; $B = 0{,}993 \cdot 10^{-18}$;
$AB = 24{,}5 \cdot 10^{18}$.

$x \cdot 10^{-14}$	y	y beob.
0,611	0,29	0,29
1,92	0,89	0,89
16,85	6,08	6,1
28,9	8,90	8,9

Digitized by Google

§ 3. Die Bestimmung der elektrischen Konstanten

Wir haben im II. Teil gesehen, daß die Adsorptionsenergie eine Funktion des elektrischen Momentes bzw. der Trägheitsmomente des Molekül-durchmessers, der Polarisierbarkeit und der Temperatur ist. Für Dipolgase haben wir für die Energie folgenden Ausdruck erhalten:

$$u = -\frac{\mu^2}{d^3} f(\xi_d, \varepsilon_0),$$

wobei $f(\xi_d, \varepsilon_0)$ die Abhängigkeit von Temperatur und Polarisation mißt und in Fig. 6 abgelesen werden kann. Es zeigt sich nun aber, daß bei Dipolgasen das aus dem Experiment gefundene $\varepsilon_0 = \alpha/d^3$ durchweg größer ist als der theoretisch größtmögliche Wert, was davon herrührt, daß bei diesen Gasen in dem α nicht allein die Beweglichkeit der Elektronen gemessen wird, sondern daß darin auch die Wirkung des permanenten Dipols zum Ausdruck kommt. Wir wollen daher das Moment ausrechnen, einmal als wäre das Molekül nicht polarisierbar, dann als wäre es vollkommen polarisierbar. Der wahre Wert wird dann zwischen diesen zwei Grenzen liegen.

In der Tabelle II steht in der 2. Spalte die Energie, wie wir sie im I. Teil bestimmt haben, in der 3. steht die mittlere Versuchstemperatur, woraus sich das Verhältnis $\xi = \frac{\Theta_d}{T}$ bestimmt. In den folgenden Spalten sind die Funktionswerte $f_0(\xi, \varepsilon = 0)$ und $f_m(\xi, \varepsilon_0 = \varepsilon_{0\,max})$ eingetragen. Die daraus errechneten Momente sind mit μ_{min} und μ_{max} bezeichnet und mit denen von Jona[1]) μ_J, Holst μ_H und Baedecker μ_B verglichen. Die Übereinstimmung darf als befriedigend bezeichnet werden.

Für Quadrupolgase haben wir folgenden Energieausdruck erhalten:

$$u = -\frac{3{,}2}{d^5} \tau_k^2 + \frac{3\alpha}{d^8} \Sigma \tau^2.$$

[1]) M. Jona, Phys. ZS., 20, 14 (1919), wo auch Holst und Baedecker zitiert sind.

Ta-

Gas	u erg	T_m	ξ	$f(\xi, \varepsilon_0 = 0)$
NH_3	$3\,5 \cdot 10^{-13}$	340	7,6	1,85
SO_2	$3{,}8 \cdot 10^{-13}$	323	8,7	1,9
H_2O	$8{,}55 \cdot 10^{-13}$	300	21,1	2,0

[1]) $[\mu] = cm^{\frac{5}{2}} \cdot gr^{\frac{1}{2}} \cdot sec^{-1}$.

Digitized by Google

Daraus läßt sich, wie schon gesagt, ein mittleres elektrisches Trägheitsmoment τ bestimmen, wenn wir die bekannte Kombination der Trägheitsmomente τ_k einem anderen physikalischen Gebiet, z. B. der Zustandsgleichung[1]) entnehmen. Die so erhaltenen Werte dürfen natürlich nur den Anspruch auf richtige Größenordnung erheben, da auf den speziellen Bau der Moleküle keine Rücksicht genommen worden ist. Die Zahlenwerte der drei ersten Spalten von Tabelle III haben wir schon in § 1 berechnet, in der 4. Spalte stehen die Werte von τ_k und in der letzten die des mittleren Trägheitsmomentes, wobei wir $\Sigma\tau^2 = 3\tau^2$ gesetzt haben[2]). Die Werte von $\bar{\tau}$ sind etwas größer als die von τ_k, wie das ja aus der Definition von τ_k zu erwarten ist. Ein Vergleich dieser Werte der mittleren Trägheitsmomente mit solchen aus anderen physikalischen Erscheinungen ist, wie schon früher erwähnt, nicht möglich, da bis jetzt keine solchen Werte in der Literatur bekannt sind, außer denen von Pauli[3]), die er selbst als fehlerhaft bezeichnet.

Tabelle III

Gas	$-u \cdot 10^{13}$ erg	$d \cdot 10^8$ cm	$\alpha \cdot 10^{25}$ cm^3	$\tau_k \cdot 10^{26}$ gr$^{1/2}$ cm$^{7/2}$ sec^{-1}	$\bar{\tau} \cdot 10^{26}$
He	0,425	2,44	2,05	2,84	13,2
H_2	0,82	2,36	8,0	3,20	6,9
N_2	2,23	3,12	17,1	13,3	31,4
Ar	2,48	2,93	16,4	11,2	24,3
CO	2,82	3,17	19,7	13,4	29,5
CO_2	3,84	3,23	19,1	25,0	60,4
CH_4	3,36	3,04	25,0	11,9	21,4
C_2H_4	4,97	3,54	37,1	22,1	41,2

Im großen und ganzen lassen sich also die elektrischen Konstanten der Moleküle, d. h. Dipolmoment bzw. Trägheitsmoment, aus der Adsorp-

[1]) P. Debye, Phys. ZS., 21, 178 (1920).

[2]) Sofern man kein Modell zur Hilfe nehmen will oder kann, bleibt keine vernünftigere Wahl als diese Näherung.

[3]) Loc. cit.

belle II

$f(\xi, \varepsilon_{max})$	μ_{max}[1])	μ_{min}	μ_J	μ_H	μ_B
2,5	$1{,}58 \cdot 10^{-18}$	$1{,}36 \cdot 10^{-18}$	$1{,}53 \cdot 10^{-18}$	$2{,}83 \cdot 10^{-18}$	$1{,}52 \cdot 10^{-18}$
2,55	$1{,}79 \cdot 10^{-18}$	$1{,}55 \cdot 10^{-18}$	$1{,}76 \cdot 10^{-18}$	—	$1{,}60 \cdot 10^{-18}$
2,66	$1{,}98 \cdot 10^{-18}$	$1{,}72 \cdot 10^{-18}$	$1{,}59 \cdot 10^{-18}$	$2{,}62 \cdot 10^{-18}$	$2{,}39 \cdot 10^{-18}$

Digitized by Google

tion, mindestens in richtiger Größenordnung ermitteln, womit also die Richtigkeit unserer Vorstellung über den Adsorptionsvorgang bewiesen sein dürfte.

Anhang

1. Auszug aus der Arbeit von D. C. Henry

In einer neueren Arbeit von Henry[1]) wird auf Grund der Langmuirschen Vorstellung von der Existenz ungesättigter Kraftfelder auf der Oberfläche des Adsorbens, deren Verteilung und Stärke von der Natur des Adsorbens abhängt, und deren Kraftwirkungen auf die zu adsorbierenden Moleküle als groß gegenüber den Kräften zwischen den Molekülen untereinander angesehen werden, eine kinetische Theorie der Adsorption von Gasen und Gasgemischen an festen Körpern und Flüssigkeiten, sowie der Adsorption in verdünnten Lösungen entwickelt. Für ein einheitliches Gas ergibt sich so in einfacher Weise die Abhängigkeit der pro Oberflächeneinheit der Oberfläche adsorbierten Menge a vom Druck p von der Form

$$a = Ap\left[1 - \frac{a}{a'}\right]^z,$$

wobei die Konstante A von der Stärke der anziehenden Kräfte abhängt und weiter die Temperatur T in der Form

$$A = A_0 \frac{1}{T} e^{\frac{\lambda}{KT}}$$

enthält entsprechend der Tatsache, daß das Adsorptionsgleichgewicht durch das Wechselspiel zwischen anziehenden Kräften und Temperaturbewegung bestimmt wird. A_0 ist dabei temperaturunabhängig und hängt vom Kraftfeld ab, λ ist die „Verdampfungswärme eines Moleküls von der Oberfläche". Die Größe a′ ferner gibt diejenige Menge des pro Flächeneinheit adsorbierten Gases an, welche adsorbiert wäre, wenn alle Kraftzentren mit Molekülen bedeckt wären, z bedeutet die Anzahl Zentren, welche von einem adsorbierten Molekül bedeckt werden.

Aus der obigen Gleichung für a folgt einmal in der Grenze für kleine Drucke Proportionalität von a mit dem Druck und weiter für große Drucke die Existenz eines Sättigungswertes a′ der adsorbierten Menge. Schreibt man die Gleichung in der Form

$$\log a = \log Ap + z \log\left(1 - \frac{a}{a'}\right)$$

so wird für genügend kleines p $\log Ap$ eine große negative Zahl. Daraus folgt, daß a eine sehr kleine Zahl sein muß, so daß für genügend kleine Drucke sich a näherungsweise bestimmt aus

$$a = Ap$$

[1]) D. C. Henry, Phil. Mag., 44, 689 (1922).

Digitized by Google

Für genügend großes p wird anderseits $a = a'$, d. h. es tritt Sättigung ein. Der Faktor $\left[1 - \frac{a}{a'}\right]^z$ in der Formel bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß mit wachsendem Druck die adsorbierte Menge schwächer als proportional mit dem Druck anwächst, weil bei endlichem Drucke die auf die Oberfläche treffenden Moleküle einen Teil der Kraftzentren bereits besetzt finden.

Für die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes p bei konstanter adsorbierter Menge a leitet Henry aus der obigen Formel (wie man leicht verifiziert) die Form ab

$$\log p = \log T + B_0 + \frac{B_1}{T},$$

welche gültig ist, solange die Größe λ als temperaturunabhängig oder als lineare Funktion der Temperatur angesehen werden kann.

Die Form der Abhängigkeiten der adsorbierten Menge a vom Druck p, bzw. des Druckes p von der Temperatur T bei konstanter adsorbierter Menge a wird von Henry an Messungen von Titoff, Homfray, Chappuis, Schmitt, Travers und Brown bestätigt. Die Betrachtung der Werte für die Konstanten A, a' bei demselben Adsorbens (Holzkohle)[1]) zeigt einen zu erwartenden Gang mit der Konstitution der adsorbierten Gase. Eine nähere Diskussion, welche die bei der Adsorption wirkenden Kräfte in Zusammenhang mit dem elektrischen Aufbau der Moleküle bringt, wird jedoch nicht ausgeführt.

Am Schlusse der Henryschen Arbeit findet sich noch der Versuch einer Ableitung der bekannten Interpolationsformel

$$a = K \cdot c^{\frac{1}{n}},$$

für die adsorbierte Menge als Funktion der Gleichgewichtskonzentration c, bei welcher von der Gibbsschen Beziehung zwischen adsorbierter Menge, Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung und Konzentration Gebrauch gemacht wird. Die Anwendung dieser Gibbsschen Formel auf Gase an festen Oberflächen ist jedoch wohl unzulässig, und in der Tat steht auch dieses Resultat für die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration c (d. h. dem Druck p) im Widerspruch mit dem von Henry in den vorangehenden Entwicklungen abgeleiteten Resultat, wonach sich in der Grenze für kleine Konzentrationen a proportional p und nicht proportional $p^{\frac{1}{n}}$ ergab.

---

[1]) „charçoal."

Digitized by Google

2. Die Berechnung der potentiellen Energie gespiegelter Dipole ohne Polarisation

In Anlehnung an Fig. 4 gilt für das Potential im Punkt P:

$$\varphi_P = \frac{\mu}{h^2} \cos \vartheta \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)^*$$

Die potentielle Energie:

$$u = e\varphi_{P1} - e\varphi_{P2} = e\mu \left(\frac{\cos \nu_1}{h_1^2} - \frac{\cos \nu_2}{h_2^2} \right) \quad \ldots \ldots \quad (2)^*$$

Beachtet man, daß:

$$\nu_1 = \vartheta - \varepsilon_1; \quad \nu_2 = \vartheta + \varepsilon_2$$

ist und entwickelt man die Ausdrücke nach l/h bis zu quadratischen Gliedern, so erhält man folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \cos \nu_1 &= \cos \vartheta + \frac{l}{h} \sin^2 \vartheta + \frac{3}{2} \left(\frac{l}{h}\right)^2 \cos \vartheta \sin^2 \vartheta \\ \cos \nu_2 &= \cos \vartheta - \frac{l}{h} \sin^2 \vartheta + \frac{3}{2} \left(\frac{l}{h}\right)^2 \cos \vartheta \sin^2 \vartheta \\ \frac{1}{h_1^2} &= \frac{1}{h^2}\left[1 + 2\left(\frac{l}{h}\right) \cos \vartheta + \left(\frac{l}{h}\right)^2 (4 \cos^2 \vartheta - 1) + \ldots\right] \\ \frac{1}{h_2^2} &= \frac{1}{h^2}\left[1 - 2\left(\frac{l}{h}\right) \cos \vartheta + \left(\frac{l}{h}\right)^2 (4 \cos^2 \vartheta - 1) + \ldots\right] \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (3)^*$$

Setzt man die Ausdrücke (3)* in die Gleichung (2)* ein, so erhält man für die potentielle Energie den Wert:

$$u = -\frac{\mu^2}{h^3}(1 + \cos^2 \vartheta) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)^*$$

3. Berechnung der potentiellen Energie gespiegelter Dipole mit Berücksichtigung der Polarisation

Das permanente Moment des Dipols werde mit μ, das induzierte mit m bezeichnet. Daraus resultiere das totale Moment M, das den Neigungswinkel ϑ gegen die Verbindungsstrecke h bilde.

Das Potential berechnet sich zu:

$$\varphi = \frac{M}{h^2} \cdot \cos \vartheta \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)^*$$

Die Energie der zwei gespiegelten Dipole:

$$u_e = -\frac{M^2}{h^3}(1 + \cos^2 \vartheta) = -\frac{1}{h^3}[M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 + M_x^2] \quad (6)^*$$

Dabei legen wir das Koordinatensystem so, daß die Verbindungsgerade h in die Richtung der x-Achse fällt, so daß $M \cos \vartheta = M_x$ ist.

Zu dieser elektrostatischen Energie u_e tritt nun noch die innere Energie u_i des Moleküls hinzu.

Digitized by Google

Die Ladung e, die wir uns quasi elastisch an eine Ruhelage gebunden denken, werde durch das Feld um den Betrag $\xi\eta\xi$ resp. $\xi'\eta'\xi'$ im Molekül und seinem Spiegelbild daraus verschoben. Dabei gelten infolge der Spiegelung folgende Bedingungen:

$$\xi' = \xi$$
$$\eta' = -\eta$$
$$\zeta' = -\zeta.$$

Für die innere Energie setzen wir:

$$u_i = \frac{f}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \frac{f}{2}(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2) \quad \ldots\ldots (7)^*$$

Die totale Energie erhält man durch Summation von (6)* nnd (7)* Bedenkt man dabei, daß

$$\left.\begin{array}{ll} M_x = \mu_x + m_x & m_x = e\xi \\ \text{usw.} & \text{usw.} \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots (8)^*$$

so ergibt sich für die gesamte potentielle Energie:

$$u = u_e + u_i = -\frac{1}{h^3}\Big[2(\mu_x + m_x)^2 + (\mu_y + m_y)^2 + (\mu_z + m_z)^2$$
$$+ \frac{f}{e^2}(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9)^*$$

In dieser Gleichung ist das induzierte Moment noch unbekannt, aber man weiß, daß im Gleichgewicht die potentielle Energie ein Minimum sein muß, was uns folgende 3 Bestimmungsgleichungen für m liefert:

$$\left.\begin{array}{l} \frac{\partial u}{\partial m_x} = 0 = -\frac{1}{h^3}\cdot 4(\mu_x + m_x) + 2\frac{f}{e^2}m_x \\ \frac{\partial u}{\partial m_y} = 0 = -\frac{1}{h^3}\cdot 2(\mu_y + m_y) + 2\frac{f}{e^2}m_y \\ \frac{\partial u}{\partial m_z} = 0 = -\frac{1}{h^3}\cdot 2(\mu_z + m_z) + 2\frac{f}{e^2}m_z \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots (10)^*$$

woraus sich folgende Ausdrücke für die Komponenten des induzierten Momentes ergeben:

$$\left.\begin{array}{l} m_x = \dfrac{2\cdot\frac{e^2}{h^3\cdot f}\cdot\mu_x}{1 - 2\frac{e^2}{h^3\cdot f}} \\ m_y = \dfrac{\frac{e^2}{h^3\cdot f}\cdot\mu_y}{1 - \frac{e^2}{h^3\cdot f}}\ ;\ m_z = \dfrac{\frac{e^2}{h^3\cdot f}\cdot\mu_z}{1 - \frac{e^2}{h^3\cdot f}} \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots (11)^*$$

Man weiß nun, daß das Moment der am betreffenden Orte herrschenden Feldstärke proportional ist. Die Feldkomponente X bewirkt die Verschiebung ξ, so daß:

$$f\cdot\xi = e\cdot X,$$

Digitized by Google

ferner ist:

$$m_x = e\xi = \frac{e^2}{f} \cdot X = \alpha \cdot X \quad \ldots\ldots\ldots (12)^*$$

woraus für die Polarisierbarkeitskonstante folgt:

$$\alpha = \frac{e^2}{f} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (13)^*$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{h^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (14)^*$$

so werden die Komponenten des induzierten Momentes:

$$m_x = \frac{2\varepsilon}{1-2\varepsilon}\mu_x;\ m_y = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\mu_y;\ m_z = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\mu_z \quad \ldots (15)^*$$

Setzt man diese Ausdrücke in die Energiegleichung (9)* ein, so ergibt sich für die Energie:

$$u = -\frac{1}{h^3}\left[\frac{2}{1-2\varepsilon}\mu_x^2 + \frac{1}{1-\varepsilon}\mu_y^2 + \frac{1}{1-\varepsilon}\mu_z^2\right] \quad \ldots (16)^*$$

Um den Mittelwert über alle Lagen zu erhalten, setzen wir:

$$\mu_x = \mu\cos\vartheta;\ \mu_y = \mu\sin\vartheta\cos\psi;\ \mu_z = \mu\sin\vartheta\sin\psi.$$

dann wird:

$$u = -\frac{\mu^2}{h^3}\left[\frac{2}{1-2\varepsilon}\cos^2\vartheta + \frac{1}{1-\varepsilon}\sin^2\vartheta\right] \quad \ldots\ldots (17)^*$$

bekanntlich sind die Mittelwerte von:

$$\cos^2\vartheta = \frac{1}{3};\ \sin^2\vartheta = \frac{2}{3},$$

so daß der Mittelwert der Energie sich ergibt zu:

$$\bar{u} = -\frac{\mu^2}{h^3}\cdot\frac{2}{3}\left[\frac{1}{1-2\varepsilon} + \frac{1}{1-\varepsilon}\right] \quad \ldots\ldots (18)^*$$

4. Berechnung der mittleren potentiellen Energie gespiegelter starrer Dipole bei Berücksichtigung der Wärmebewegung

Die Energie zweier gespiegelter Dipole berechnet sich zu

$$u = -\frac{\mu^2}{h^3}(1+\cos^2\vartheta)$$

Wir führen folgende Abkürzungen ein:

$$\cos\vartheta = x$$

$$\xi_d = \frac{\mu^2}{h^3}\cdot\frac{1}{kT} = \frac{\Theta_d}{T};\ y = \sqrt{\xi_d}\cdot x,$$

dann wird der Mittelwert der Energie

Digitized by Google

$$\bar{u} = -\frac{\mu^2}{h^3} \cdot \frac{\int_0^{\sqrt{\xi_d}} \left(\frac{y^2}{\xi_d} \cdot e^{y^2} + e^{y^2} \right) dy}{\int_0^{\sqrt{\xi_d}} e^{y^2} dy}$$

Die in Fig. 6 dargestellte Funktion $f(\xi)$ ist somit

$$f(\xi) = 1 + \frac{\int_0^{\sqrt{\xi}} \left(\frac{y^2}{\xi_d} \cdot e^{y^2} \right) dy}{\int_0^{\sqrt{\xi}} e^{y^2} dy}$$

die sich auf graphischem Wege ermitteln läßt.

5. Die potentielle Energie zweier Stangenquadrupole

Aus Fig. 7 liest man folgende geometrischen Beziehungen ab:

$$\left.\begin{aligned} \cos \nu_1' &= \cos \nu_1 \cos \varepsilon + \sin \nu_1 \sin \varepsilon \cos \omega \\ h' \cos \varepsilon + l \cos \nu_2 &= h \\ l' \sin \varepsilon &= l \sin \nu_2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (19)^*$$

Entwickelt man nach Potenzen von l/h, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} \cos^2 \varepsilon &= 1 - \left(\frac{l}{h}\right)^2 \sin^2 \nu_2 \\ \sin \varepsilon \cdot \cos \varepsilon &= \frac{l}{h} \sin \nu_2 + \left(\frac{l}{h}\right)^2 \sin \nu_2 \cos \nu_2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (20)^*$$

Aus (20)* bilden wir nun die Größe

$$\left.\begin{aligned} \cos^2 \nu'_1 = \cos^2 \nu_1 &- \left(\frac{l}{h}\right)^2 \sin^2 \nu_2 \cos^2 \nu^1 + 2\left(\frac{l}{h}\right) \cos \nu_1 \sin \nu_1 \sin \nu_2 \cos \omega \\ &+ \left(\frac{l}{h}\right)^2 \cdot 2 \cdot \sin \nu_1 \cos \nu_1 \sin \nu_2 \cos \nu_2 \cos \omega \\ &+ \left(\frac{l}{h}\right)^2 \sin^2 \nu_1 \sin^2 \nu_2 \cos^2 \omega \end{aligned}\right\} (21)^*$$

Aus der Fig. 7 geht ferner hervor, daß

$$h'^2 = h^2 + l^2 - 2hl \cdot \cos \nu_2,$$

woraus:

$$\begin{aligned} \frac{1}{h'^3} &= \frac{1}{h^3}\left[1 - 2\frac{l}{h}\cos \nu_2 + \left(\frac{l}{h}\right)^2\right]^{-3/2} \\ &= \frac{1}{h^3}\left[1 + 3\frac{l}{h}\cos \nu_2 - \frac{3}{2}\left(\frac{l}{h}\right)^2 (1 - 5\cos^2 \nu_2) + \ldots\right] \quad \ldots (22)^* \end{aligned}$$

Die Energie wird nun

$$u = -e\varphi_{P1} - e\varphi_{P2} + 2e\varphi_P$$

indem man für das Potential

Digitized by Google

$$\varphi_{P1} = \frac{\tau}{2h'^3}(3\cos^2 \nu_1' - 1)$$

und hierzu die Ausdrücke (21)* und (22)* verwendet. Analog verfährt man für φ_{P2}. Bedenkt man ferner, daß

$$-2\,el = \tau$$

ist, so erhält man für die Energie den Wert (32).

6. Die mittlere potentielle Energie zweier allgemeiner gespiegelter Quadrupole (siehe Fig. 17)

$\xi\eta\zeta$ sei ein im Raume festes Koordinatensystem. Senkrecht zur ζ-Achse stehe die Spiegelungsebene E. Die Achsen des Quadrupols seien

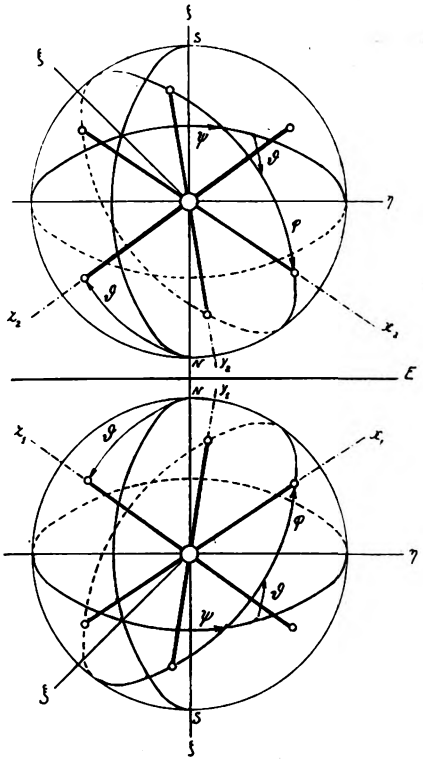


Fig. 17

mit x, y, z bezeichnet; ihre Orientierung werde durch die Eulerschen Winkel ψ, φ, ϑ bestimmt. Die Zentraldistanz sei h. Die potentielle Energie ist vom Winkel ψ unabhängig, denn eine Drehung um die zur Spiegelungsebene senkrecht stehende ζ-Achse ändert an der Energie nichts.

Digitized by Google

Entsprechend wie beim Stangenquadrupol bezeichnen wir mit

ν_1 = Winkel zwischen x_1- resp. y_1-, z_1- und ζ-Achse
ν_2 = ,, ,, x_2- resp. y_2-, z_2- und ζ-Achse
ω = ,, ,, den Ebenen, in denen ν_1 und ν_2 liegen.

Zwischen je zwei Quadrupolachsen gelten folgende Winkelbeziehungen:

1. x_1x_2: $\begin{cases}\cos\nu_1 = \sin\varphi\sin\vartheta \\ \cos\nu_2 = \sin\varphi\sin\vartheta \\ \cos\omega = 1\end{cases}$ 2. y_1y_2: $\begin{cases}\cos\nu_1 = \cos\varphi\sin\vartheta \\ \cos\nu_2 = \cos\varphi\sin\vartheta \\ \cos\omega = 1\end{cases}$ 3. z_1z_2: $\begin{cases}\cos\nu_1 = \cos\vartheta \\ \cos\nu_2 = \cos\vartheta \\ \cos\omega = 1\end{cases}$

4. $x_1y_2 = x_2y_1$ $\begin{cases}\cos\nu_1 = \sin\varphi\sin\vartheta \\ \cos\nu_2 = \cos\varphi\sin\vartheta \\ \cos\omega = -\dfrac{\sin\varphi\cos\varphi\sin^2\vartheta}{(\cos^2\vartheta + \sin^2\varphi\cos^2\varphi\sin^4\vartheta)^{1/2}}\end{cases}$

5. $x_1z_2 = x_2z_1$ $\begin{cases}\cos\nu_1 = \sin\varphi\sin\vartheta \\ \cos\nu_2 = \cos\vartheta \\ \cos\omega = -\dfrac{\sin\varphi\cos\vartheta}{(1-\sin^2\varphi\sin^2\vartheta)^{1/2}}\end{cases}$

6. $y_1z_2 = y_2z_1$ $\begin{cases}\cos\nu_1 = \cos\varphi\sin\vartheta \\ \cos\nu_2 = \cos\vartheta \\ \cos\omega = -\dfrac{\cos\varphi\cos\vartheta}{(1-\cos^2\varphi\sin^2\vartheta)^{1/2}}\end{cases}$

Setzen wir diese Winkelbeziehungen in die Energieausdrücke (32) und (35) ein, so erhält man für die potentielle Energie u_q eine komplizierte Funktion der Orientierung, in der aber, außer der gegenseitigen Entfernung der Moleküle, nur noch ihre elektrischen Trägheitsmomente auftreten.

$$
\begin{aligned}
u_q = \frac{9}{4h^5}\Big[&\tau_x^2\Big(1+\frac{2}{3}\sin^2\varphi\sin^2\vartheta+\sin^4\varphi\sin^4\vartheta\Big)+\tau_y^2\Big(1+\frac{2}{3}\cos^2\varphi\sin^2\vartheta\\
&+\cos^4\varphi\sin^4\vartheta\Big)+\tau_z^2\Big(1+\frac{2}{3}\cos^2\vartheta+\cos^4\vartheta\Big)\\
&-\frac{\alpha}{h^3}\Big\{\tau_x^2(5\sin^4\varphi\sin^4\vartheta-2\sin^2\varphi\sin^2\vartheta+1)\\
&+\tau_y^2(5\cos^4\varphi\sin^4\vartheta-2\cos^2\varphi\sin^2\vartheta+1)\\
&+\tau_z^2(5\cos^4\vartheta-2\cos^2\vartheta+1)\Big\}\Big]\\
&+\frac{3}{2h^5}[\tau_x\tau_y(1-5\sin^2\vartheta+3\sin^2\varphi\cos^2\varphi\sin^4\vartheta)\\
&+\tau_y\tau_z(1-5\cos^2\vartheta-5\cos^2\varphi\sin^2\vartheta+3\cos^2\varphi\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta\\
&+\tau_z\tau_x(1-5\cos^2\vartheta-5\sin^2\varphi\sin^2\vartheta+3\sin^2\varphi\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta]
\end{aligned}
$$

Digitized by Google

Zuerst mitteln wir nun bei konstant gehaltenem ϑ über alle Lagen φ und erhalten dann einen ersten Mittelwert $\bar{u}(\vartheta)$, den wir dann nochmals mitteln über alle Lagen ϑ und erhalten so den Ausdruck (36) für die mittlere potentielle Energie. Dabei werden sämtliche Orientierungen als gleich wahrscheinlich betrachtet.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde versucht, eine Theorie der Adsorption zu entwickeln, indem man auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen eine Gleichung für die Isotherme aufstellte, ohne zunächst über die Natur der Adsorptionskräfte irgendwelche Voraussetzungen zu machen. Dabei wurde gezeigt, wie sich die Adsorptionsenergie aus den Anfangstangenten der Isothermen ermitteln läßt. Alsdann wurde die Adsorptionsenergie gedeutet als elektrostatische Energie und mit Hilfe der elektrischen Bilder eine Beziehung aufgestellt zwischen den elektrischen Konstanten der Moleküle und der Adsorptionsenergie. Sodann wurden einige Betrachtungen über den Einfluß des Adsorbens angestellt und zuletzt die Theorie an Hand von zahlreichen, der Literatur entnommenen Beispielen geprüft. Die Ergebnisse scheinen darauf hinzudeuten, daß die Vorstellung, die wir uns vom Adsorptionsvorgang machen, wohl die richtige ist.

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. P. Debye unternommen, und ich möchte nicht unterlassen, ihm an dieser Stelle bestens zu danken für das rege Interesse, das er ihr stets entgegengebracht hat.

Zürich, Juli 1923.

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie

herausgegeben von **Professor Dr. A. Eucken, Breslau**

Band 18 Heft 8

Serie B

Die Reflexion und Brechung des Lichts als Problem der Elektronentheorie

von

P. P. Ewald
Prof. d. theor. Physik a. d. techn. Hochschule Stuttgart

Mit 5 Figuren im Text

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1925

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1925, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

Eines der einfachsten und doch tiefsten Probleme der Optik ist die Reflexion und Brechung eines Lichtstrahls, der auf einen durchsichtigen Körper, etwa einen Glasklotz, auffällt. Aus der Kenntnis dieses Vorganges leitet sich einerseits die Beherrschung all der verwickelten Strahlengänge und Intensitätsverhältnisse ab, denen wir in der Theorie der optischen Instrumente begegnen. Andrerseits aber führt die immer tiefer eindringende Erklärung zu der prinzipiellen Frage, wie überhaupt die optischen Eigenschaften der Körper entstehen. Die Beantwortung des Problems liefert in diesem Sinn einen Gradmesser unseres physikalischen Naturverständnisses überhaupt und ist deshalb ebenso sehr von symptomatischem Wert, als von speziellem Interesse. Zurzeit ist eine gewisse Erklärungsepoche abgeschlossen, die durch das Wort Elektronentheorie gekennzeichnet werden kann. Deshalb ist ein Rückblick auf den Entwicklungsgang des Problems unter besonderer Betonung einiger interessanter Punkte wohl angebracht und soll im folgenden gegeben werden. Hierbei soll uns nicht stören, daß die Elektronentheorie bereits die Hoffnungen, die man auf sie setzte, in gewissem Sinne enttäuscht hat. Sie hat zwar einen Unterbau unter das Stockwerk der phänomenologischen Gesetze geliefert, aber nicht das Fundament. Unsere heutige Ansicht ist, daß dies erst der Quantentheorie vorbehalten ist und schon werden Ansätze versucht, um eine quantentheoretische Deutung von Reflexion und Refraktion zu geben (1). Aber noch haben sie zu keiner annehmbaren Theorie geführt und es wäre verfrüht, durch mehr als diesen Hinweis über sie zu berichten. Hingegen zeigt sich deutlich, daß unser Problem auch für die gesamte Entwicklung der Quantentheorie ein Prüfstein sein wird. Und ferner, daß von den in der elektronentheoretischen Behandlung gewonnenen Ansichten ein erheblicher Teil wieder Verwendung finden wird, selbst wenn andere der Elektronentheorie eigentümliche Züge durch die Quantenauffassung ausgemerzt werden sollten. In diesem Sinne bedeutet der Rückblick zugleich Vorbereitung.

* * *

Digitized by Google

I. Teil

Formulierung und Vereinfachung des Problems. Es werde angefangen mit einer genauen Formulierung des Problems der Reflexion und Brechung in der einfachsten Form, die alle prinzipiellen Fragen am klarsten hervortreten läßt.

Wir lassen einen Lichtstrahl auf die Oberfläche des Körpers auffallen. Die Erfahrung lehrt uns, daß er zum Teil reflektiert wird, zum anderen Teil als gebrochener Strahl in das Innere des Körpers eintritt. Verlangt wird, die Strahlrichtungen, die Schwingungsweisen (Polarisation) und die Intensitäten (bzw. Amplituden) von reflektiertem und gebrochenem Strahl, sowie von letzterem die (durch den Brechungsindex bestimmte) Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf Grund eines theoretischen Bildes über den elektronenhaften Aufbau des brechenden Körpers voraus berechnen zu können.

Folgende Vereinfachungen beeinträchtigen nicht die Allgemeinheit der Betrachtung, sofern es sich um die prinzipiellen Fragen handelt:

a) Die einfallende Welle sei eben; ferner monochromatisch von der Frequenz ω; schließlich sei das an den Körper angrenzende Medium das Vakuum, so daß die Geschwindigkeit der Wellen außerhalb des Körpers $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec ist.

b) Der Körper sei für die Frequenz ω nicht absorbierend. Seine Grenzfläche gegen das Vakuum sei eben (Ebene $z = 0$), und seitlich unbegrenzt (sonst entständen Beugungserscheinungen). Wenn wir uns den Körper zunächst nach unten (positive z, Fig. 1) unbegrenzt denken, so erfüllt er den ganzen unteren Halbraum. Außerdem werden wir uns die Atome am besten regelmäßig, etwa in einem cubischen Gitter gelagert denken und sprechen dann vom „halben Kristall". Wünschen wir von der oberen Begrenzung abzusehen und setzen den Körper auch durch den oberen Halbraum hindurch fort, so bezeichnen wir dies allseits unbegrenzte Gitter als „ganzen Kristall".

c) Wir beschränken uns zunächst auf linear polarisierte Lichtstrahlen, deren Schwingung senkrecht zur Einfallsebene geschieht. Die andere Polarisationsrichtung erfordert einige Komponentenzerlegung bei der Zusammensetzung der Schwingungen, läßt sich sonst aber nach den gleichen Grundsätzen behandeln.

Werdegang des Problems bis Maxwell. Die historische Betrachtung lehrt, daß unser Problem nicht als Ganzes behandelt, sondern in Teilprobleme aufgelöst worden ist. Nachdem Snellius die empirischen Tatsachen in dem Brechungsgesetz (Figur 1)

Digitized by Google

$$\frac{\sin \gamma_0}{\sin \gamma} = \nu$$

zusammengefaßt hatte, setzte Huyghens die so gewonnene Materialkonstante ν in Beziehung zu einem Elementarvorgang: Er zeigte wie man sich vorstellen kann, daß von jedem Element des Körpers eine Kugelwelle sich ausbreitet mit einer Geschwindigkeit q, die von der freien Lichtgeschwindigkeit c abweicht; wie diese Kugelwellen nur dann nachweisbar werden, wenn sie alle zu einer gemeinsamen Wellenfront verschmelzen (einhüllende Wellenfläche) und wie das Brechungsgesetz

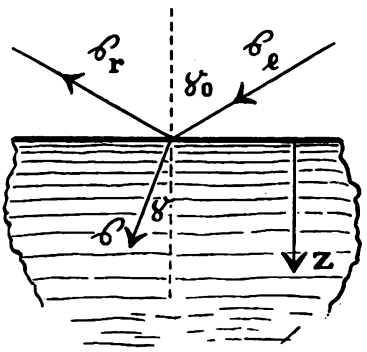


Fig. 1. Das Brechungsgesetz
$\mathfrak{s}_e$, $\mathfrak{s}_r$ und $\mathfrak{s}$ einfallender, reflektierter und gebrochener Strahl

entsteht, wenn die Geschwindigkeit q gerade durch die Materialkonstante ν bestimmt wird:

$$\nu = c/q.$$

Von der Huyghensschen Auffassung übernehmen wir die Kugelwelle als die elementarste Wellenform, die dann entsteht, wenn ein als punktförmig anzusehendes Schwingungszentrum (bei uns das Elektron oder Atom) vorhanden ist. Nur darin unterscheidet sich die elektronentheoretische von der Huyghensschen Auffassung, daß diese Wellen von diskreten Punkten, den Körperatomen, ausgehen und daß sie selbst die Geschwindigkeit c haben, nicht q. Die erste Abweichung (diskrete Atome statt kontinuierlicher Körperelemente) bringt nur sehr geringe Unterschiede mit sich, wenn es sich um sichtbares Licht handelt, dessen Wellenlänge 1000 bis 10000 Atomabstände im Körper beträgt. Solange wir Feinheiten wie Doppelbrechung und optische Aktivität vernachlässigen, bei denen die spezielle Atomlagerung in Betracht käme, brauchen wir nicht auf den Unterschied in der Zusammensetzung der Kugelwellen zu achten, ob wir nun diskrete oder kontinuierlich verteilte Ausgangspunkte ansetzen. Hingegen

Digitized by Google

ist von prinzipieller Wichtigkeit, daß wir der einzelnen Kugelwelle die Geschwindigkeit c geben.

Denn sie ist ein für sich existenzfähiges optisches Feld und wegen der Linearität der optischen Gleichungen sind solche Felder so zu überlagern, als ob sich jedes ungestört durch die Anwesenheit der übrigen Ladungen und ihrer Felder, d. h. im Vakuum, ausbreitete. Dies gilt für die elektrische wie für die elastische Lichttheorie. Hat demnach Huyghens mit seiner Konstruktion Unrecht? Nein. Wenn wir nämlich zu der Kugelwelle eines Atoms jeweils alle jene Anteile von den Kugelwellen der anderen Atome hinzunehmen würden, die durch die erste Kugelwelle verursacht werden — dann würde die Gesamtheit dieser Felder eine Kugelwelle ergeben, die sich tatsächlich mit der Geschwindigkeit q vom ersten Atom fortbewegt. Dies bedeutet aber eine sehr komplizierte Aufspaltung und Neuzusammenfassung der mit der Geschwindigkeit c sich ausbreitenden Kugelwellen die uns als Elemente der Ausbreitung im Vakuum bekannt sind.

Durch Snellius und Huyghens ist der rein geometrische Teil unseres Problems erledigt, d. h. auf die Materialkonstante ν zurückgeführt worden. Erst nach über hundert Jahren gelang es Fresnel, die Intensitäten der reflektierten und gebrochenen Welle mit Hilfe von ν formelmäßig zu fassen. Dem mußte eine allgemeine Vertiefung der Kenntnis des Lichtes, vor allem die Erkenntnis seines Polarisationszustandes vorangehen (Malus). Fresnel selbst stand auf dem Boden der elastischen Lichttheorie, die in der Folgezeit noch allerlei Umgestaltungen erfuhr. Bei unserem Problem äußerten sich diese in verschiedenartigen Randbedingungen, die beim Übertritt aus dem Vakuum in den Körper innegehalten werden sollten. Diese Bedingungen waren auf die Erklärung der Erscheinungen bei Reflexion und Brechung zugeschnitten und daher war eine Entscheidung zwischen den verschiedenen elastischen Theorien schwer möglich. Sie wurden alle verdrängt, als 1873 Maxwells klassischer Treatise on Electricity and Magnetism das Licht als besonders hochfrequente Form eines elektrischen Wechselfeldes erklärte und sowohl die Randbedingungen, wie auch den Brechungsindex $\nu = \sqrt{\varepsilon}$ und die Vakuumgeschwindigkeit c selbst an elektrostatische und elektromagnetische Messungen anschloß.

So groß der Erfolg auch war, lag doch gerade in dem Anschluß des optischen Index ν an die elektrostatische Dielektrizitätskonstante ε eine Schwierigkeit. Denn eine Abhängigkeit des ν von der Frequenz ω des Lichts war hierdurch von vornherein ausgeschlossen — und dabei beruht doch auf den Unterschieden in der Brechbarkeit die prismatische Zerlegung des Lichtes in seine farbigen Bestandteile (Dispersion).

Digitized by Google

Kurz vor der Aufstellung der elektromagnetischen Lichttheorie wurde durch Christiansen und Kundt (2) an selektiv absorbierenden Farbstoffen wie Fuchsin und Cyanin die anomale Dispersion entdeckt, d. h. der charakteristische stark veränderliche Verlauf der Kurve $\nu = f(\omega)$ in der Nähe der absorbierten Farbe. Die Art dieser Kurve legte den Gedanken nahe, sie durch eine Resonanzerscheinung zu deuten. Es muß sogar gesagt werden, daß schon vorher Sellmeier (3) auf dem Boden einer elastischen Lichttheorie stehend, eine solche anomale Dispersion vorhergesagt, aber vergebens gesucht hatte.

Dispersionstheorie. Die Deutung der Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex (einschließlich anomaler Dispersion) im Rahmen der elektromagnetischen Auffassung gelang H. A. Lorentz und Drude (4). Der Grundgedanke ist der gleiche wie bei Sellmeier: Im Körper befinden sich, durch elastische Bindungen an die Atome geknüpft, schwingungsfähige Teilchen. Die Bindung gibt ihnen eine Eigenfrequenz ω_0. Sie sind gekoppelt (bei Sellmeier elastisch, bei Drude durch ihre elektrische Ladung) mit den Schwingungen der Lichtwelle und werden durch sie zu erzwungenen Schwingungen von der Frequenz ω der Lichtwelle veranlaßt. Je nach der Übereinstimmung zwischen ω und ω_0 findet mehr oder weniger vollkommen Resonanz statt und hiervon hängt die Amplitude der Teilchen und somit auch ihre Rückwirkung auf die Lichtwelle ab. Diese Rückwirkung äußert sich in einer Abänderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Lichtwelle, die im Körper infolgedessen nicht den Wert c hat, wie im Vakuum. Man erkennt aus dieser Auffassung, daß überhaupt, d. h. auch abseits von den eigentlichen Resonanzfrequenzen in Gebieten normaler Dispersion, die – sagen wir geringere — Geschwindigkeit q der gebrochenen Welle im Körper durch die Einwirkung der erzeugten Teilchenschwingungen entsteht.

Die Drudesche Theorie war in ihrer mathematischen Durchführung ein Kompromiß zwischen Maxwellisch-phänomenologischer und modellmäßig-elektronentheoretischer Behandlung des Ausbreitungsproblems. Sie ist deshalb begrifflich durchaus nicht befriedigend. Trotzdem war ihr physikalischer Ertrag groß, denn sie verknüpfte das optische Problem mit ganz anderen Gebieten der Physik, indem gezeigt wurde, daß sich bei der Erklärung der optischen Eigenschaften in den festen Körpern die gleichen Gattungen geladener Teilchen bemerkbar machen, Ionen und Elektronen, die vorher bei der Elektrolyse und in den Vakuumröhren entdeckt worden waren. So trug die Drudesche Dispersionstheorie nicht wenig zur Vereinheitlichung des physikalischen Weltbildes bei.

Die bei Drude noch begrifflich unvollkommen durchgeführte Vereinheitlichung war das Ziel der Elektronentheorie. Genauer gesagt:

Digitized by Google

Die Zurückführung möglichst zahlreicher „Materialkonstanten" auf Zahl, Art und Bewegungen von Ionen und Elektronen im Innern des „Materials". Die Hoffnung, durch diese bildmäßige Erklärung eine Zurückführung der Konstanten desselben Körpers aufeinander und neue prüfbare Beziehungen zwischen ihnen zu erhalten, erfüllte sich zwar nur in einer kleinen Zahl von Fällen. Aber gerade bei dem optischen Problem war der Erfolg unbestreitbar, wie namentlich spätere Untersuchungen von Rubens (5) gezeigt haben: Die von Maxwell geforderte Beziehung $\nu = \sqrt{\varepsilon}$ wurde als nur in der Grenze für unendlich langsame Frequenzen gültig erkannt und durch einen anderen, aus der Dispersionsgleichung folgenden und experimentell bestätigten Zusammenhang zwischen optischem Brechungsindex und elektrostatischer Dielektrizität ersetzt (6).

Die klare Begründung der Maxwellschen Lehre auf elektronentheoretischer Grundlage wurde von H. A. Lorentz (7) gegeben. Sie förderte unser optisches Problem in zweierlei Hinsicht: Erstens wurden die Randbedingungen, die nach Maxwell an der Grenze zweier Körper gelten, wiedergefunden und damit die übliche Ableitung der Fresnelschen Formeln aus ihnen als elektronentheoretisch zu Recht bestehend erkannt. Und zweitens nahmen Lorentz und M. Planck (8) den Gedanken der Drudeschen Dispersionstheorie auf und führten ihn mit dem nun gebräuchlichen Werkzeug sauberer Mittelwertbildungen auf einheitlich elektronentheoretischer Basis durch.

Das eingangs formulierte Gesamtproblem war durch diese Entwicklung der Dinge abermals in zwei Teilprobleme zerspalten, die wir als Randproblem und Binnenproblem bezeichnen können: Das erste betrifft die Entstehung des reflektierten und gebrochenen Strahls aus dem einfallenden Strahl, das zweite läßt gerade die Vorgänge am Rand, die zur Abspaltung des gebrochenen Strahls führen, bewußt außer acht und fragt nur nach dem weiteren Schicksal des gebrochenen Strahls im Körperinnern (speziell nach seiner Fortpflanzungsgeschwindigkeit q). Das Randproblem wurde durch den Hinweis auf die allgemein bewiesene Übereinstimmung zwischen elektronentheoretischer und Maxwellscher Feldberechnung als erledigt angesehen, während allein das Binnenproblem in den Lorentz-Planckschen Arbeiten über Dispersionstheorie intensive Förderung erfuhr.

Der Gedankengang der eigentlichen Dispersionstheorie muß an dieser Stelle skizziert werden, da er für alles folgende grundlegend ist. Die Frage nach der Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird nicht etwa so behandelt, daß ein „Signal". z. B. das Einsetzen eines abgebrochenen Wellenzugs, in seiner Ausbreitung durch den Körper verfolgt wird (9). Vielmehr denkt man an einen unbegrenzten Wellenzug und an einen Schwingungsvorgang von zeitlich unveränderlichem Charakter. Für diesen

Digitized by Google

den dynamisch möglichen Zustand ausfindig zu machen — darum handelt es sich. Daß zur Befriedigung des Kräftespiels besondere Bedingungen erfüllt sein müssen, sieht man so ein: Einerseits herrscht nämlich im Körper an der Stelle jedes Atoms ein gewisses elektrisches Feld, das die Schwingungen des Atoms hervorruft — es heißt darum auch das erregende Feld. Andrerseits aber steuert das so erregte Atom selbst wieder zum elektrischen Feld bei, indem es eine Kugelwelle abgibt. Beide Felder — das erregende und die Kugelwelle — sind nun miteinander in Beziehung gesetzt durch die Dynamik des Atoms, welche angibt, wie stark die sekundäre Welle ist, die unter dem Einfluß eines erregenden Feldes vom Atom ausgeht. Über diese Dynamik wissen wir heute wenig, da unser Glauben an die klassischen Vorstellungen, die die Elektronentheorie sich von den Vorgängen am einzelnen Atom machte, durch den Gedankenkreis der Quantentheorie erschüttert ist, diese selbst aber die Antwort noch schuldig bleibt. Immerhin dürfen wir es nach den genauen experimentellen Bestätigungen der Dispersionsformel (10) als gesichert annehmen, daß irgendwie die Kugelwelle eine Amplitude hat, die durch Multiplikation mit dem „Resonanzfaktor" $\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$ aus der Amplitude des erregenden Feldes hervorgeht. (ω = Frequenz des erregenden Feldes und des ganzen optischen Vorgangs, ω_0 = „Eigenfrequenz des Atoms", d. h. eine für das Atom charakteristische Konstante, die in der Elektronentheorie noch weiter auf die Stärke der Bindung der schwingungsfähigen Ladung an die Atommasse zurückgeführt wurde. Für die einem Absorptionsstreifen benachbarten Frequenzen ω (also $\omega^2 - \omega_0^2$ sehr klein) wäre dem Nenner noch ein imaginärer Teil zuzufügen, der eine Phasendifferenz zwischen erregendem Feld und ausgesandter Kugelwelle ergibt. Doch dürfen wir für die nachfolgenden prinzipiellen Überlegungen davon absehen.) Für den Augenblick genügt es zu wissen, daß überhaupt durch das erregende Feld die Amplitude der einzelnen Kugelwelle infolge der Atomdynamik mitbestimmt ist. Nun setzt sich andrerseits das erregende Feld selbst aus den Kugelwellen zusammen, die von den anderen Körperatomen ausgehen. Man fühlt, daß dieser doppelte Zusammenhang zu einem Konflikt führen kann, es sei denn, daß irgendein Regulativ da ist, um einen Ausgleich herbeizuführen. Es entsteht in der Tat eine Bedingungsgleichung, welche erfüllt sein muß, damit dieser doppelte Zusammenhang widerspruchsfrei ist: dies ist die Dispersionsgleichung; sie fordert für das optische Feld einen bestimmten, wegen des Resonanzfaktors von der Wellenlänge abhängigen Wert der Ausbreitungsgeschwindigkeit q.

Warum gerade die Geschwindigkeit der Welle das Regulativ ist, auf das sich die Bedingungsgleichung bezieht, das ist einer der Hauptpunkte, den

Digitized by Google

eine physikalische Durchdringung der Dispersionstheorie herauszuarbeiten suchen wird. Es kann hier nur gesagt werden, daß der Anteil der Kugelwellen am erregenden Feld mit der Amplitude der einzelnen Kugelwelle durch einen „Summationsfaktor" zusammenhängt, der seinerseits von der Geschwindigkeit q stark abhängt. So kommt es, daß man die Beziehung zwischen den Amplituden durch Wahl der Geschwindigkeit einreguliert. Nähere Ausführungen hierzu siehe in Teil II, S. 21, sowie auch Anm. (11). Der Summationsfaktor entsteht bei der Aufgabe, die Einwirkung aller Kugelwellen auf ein bestimmtes Atom durch Summation zu finden. Der Summationsfaktor ist also eine reine Angelegenheit der Wellenkinematik, so wie der Resonanzfaktor dynamischen Ursprungs ist. Man erkennt diese doppelte Grundlage der Theorie auch noch in der fertigen Dispersionsformel (Anm. 11).

Randproblem und Binnenproblem. Die geschilderte Aufteilung des Gesamtproblems in das Randproblem der Abspaltung von gebrochenem und reflektiertem Strahl und in das Binnenproblem der Refraktion oder Dispersion war in einer Hinsicht nicht von Vorteil. Denn es wurde durch sie eine gewisse letzte Unklarheit begünstigt, welche in den sonst methodisch so klar durchgeführten Theorien von Lorentz und Planck stehen blieb. Sie betrifft die Existenz oder Nichtexistenz der einfallenden Welle im Körperinnern. Nach der Elektronentheorie verfolgt man die elektrischen und magnetischen Felder bis in die Zwischenräume zwischen den Atomen oder Elektronen hinein und ein fester Körper erscheint bei dieser durchdringenden Betrachtung wie ein Teil des Vakuums, in das an unsichtbaren Fäden das Netz der Atome und Elektronen eingehängt ist. Zwischen den Atomen gelten alle Feldgesetze wie im ungestört leeren Raum. Insbesondere hat die Fortpflanzungsgeschwindigkeit irgendwelcher Wellen zwischen den Atomen den Vakuumswert $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec. Erst durch einen Prozeß des Ausglättens (Mittelwertbildung) wird aus dem komplizierten, schroff wechselnden Feld zwischen den Elementarteilchen („mikroskopisches Feld") das „makroskopische Feld" gewonnen, das beobachtbar ist und anderen Ausbreitungsgesetzen genügt, nämlich den Maxwellschen Gleichungen für den Körper (in unserem Fall für das Dielektrikum, in dem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $q = c/\nu$ ist). Das gesamte elektrische Feld an einem Punkte — sei es im Innern des Körpers oder außerhalb — wird gewonnen, indem man die sämtlichen Feldbestandteile summiert. Bei unserem Problem sind das 1. die einfallende Welle und 2. alle die Kugelwellen, die von den Atomen ausgehen. Lorentz und Planck fanden nun, daß bei alleiniger Berücksichtigung der Kugelwellen ein Feld im Innern entsteht, das als gebrochene Welle angesehen werden muß, da seine Ausbreitungsgeschwindigkeit durch die dynamische

Digitized by Google

Bedingungsgleichung, die „Dispersionsgleichung", von c verschieden festgelegt wird. Wie ist es hiermit vereinbar, daß dieser so beschaffenen Kugelwellensumme auch noch die einfallende Welle zu überlagern ist, um das Gesamtfeld im Körperinnern zu erhalten? Die beiden Wellen — die Kugelwellensumme und die einfallende — haben ja verschiedene Geschwindigkeiten q und c, und sogar — bei schrägem Welleneinfall — verschiedene Richtungen. Sie können sich also auch nicht etwa zu einer einzigen anderen Welle vereinigen, die nun erst die wahre „gebrochene" Welle wäre.

Über diesen Punkt gibt erst die gleichzeitige Betrachtung des Randproblems und des Binnenproblems am halben Kristall Klarheit. Es zeigt sich nämlich, daß die Berechnung der Kugelwellensumme im Lorentz-Planckschen Sinne überhaupt nicht eindeutig durchführbar ist, wenn nicht ein begrenzter Körper vorausgesetzt wird. Denn bei gleicher Schwingungsweise der Atome unterscheiden sich die Felder, die aus den Kugelwellen im „ganzen" und im „halben" Kristall entstehen. Während Lorentz und Planck aus dem Ansatz der Dipolschwingung für den ganzen Kristall eine einzige ebene Welle, die „Binnenwelle", als Feld erhalten, tritt bei Ansatz der gleichen Schwingung in einem halben Kristall außer dieser Binnenwelle noch eine „Randwelle" auf, das ist eine Welle von der Geschwindigkeit c und — bei schrägem Einfall — abweichender Richtung. Von der Berechnung dieser Randwelle handelt der zweite Abschnitt der vorliegenden Arbeit; es seien deshalb hier zunächst einige allgemeinere Punkte besprochen, die ihr Auftreten verständlich machen.

Wenn bei Lorentz und Planck das optische Feld im „ganzen" Kristall berechnet wird, so liegt in der unendlichen Ausdehnung des Körpers eine Konvergenzforderung für das optische Feld impliziert: daß nämlich in einem sehr großen, aber noch endlichen Kristall an einem Punkt P, der gut im Innern liegt, kein Einfluß von der Art der Begrenzung mehr zu spüren ist. Nur dann wäre es ja erlaubt, die Grenze beliebig weit hinauszuschieben. Was geschieht aber in Wirklichkeit, wenn in einem beliebig abgebrochenen Stück des Körpers die Atomschwingungen angesetzt werden, die der ebenen gebrochenen Welle entsprechen? Die zu summierenden Kugelwellen werden zu einem sehr komplizierten, von der genauen Gestaltung der Körperoberfläche abhängigen Feld zusammentreten, das z. B. bei einer regelmäßig gewellten Oberfläche die ganzen Gitterbeugungserscheinungen enthält. Dabei bleibt der Beitrag, der von der Oberfläche selbst herrührt, auch in beliebig großen Tiefen merklich. Lassen wir die Begrenzung des Körpers weiter und weiter von P fortrücken, so ergibt sich gleichwohl kein bestimmter, von der Lage und Form der Oberfläche unabhängiger Grenzwert des Feldes in P. Bei einer ebenen

Digitized by Google

Oberfläche tritt an Stelle des verwickelten Beugungsfeldes die eine ebene Randwelle auf, die mit einer bestimmten Phase am Rande ansetzt; ihretwegen bleibt die Phase des optischen Feldes im Punkt P von seiner genauen Tiefe unter der Oberfläche abhängig. Auch die ebene Begrenzung darf also nicht in unbestimmte Entfernung hinausgeschoben werden.

Diese Randwelle, die selbst rein wellenkinematischen Ursprungs ist, hat für die Dynamik im Kristall große Bedeutung. Sie paßt mit ihrer Geschwindigkeit c ebensowenig in das Kristallinnere, wie die „einfallende Welle" E_0. Es ist nun aber möglich, durch die Randwelle die einfallende Welle E_0 vollständig zu vernichten. Im Kristallinnern bleibt dann, von der Summation der Kugelwellen herrührend, allein die Binnenwelle, das ist aber gerade dasjenige optische Feld, das der dynamischen Betrachtung in der Lorentz-Planckschen Theorie zugrunde gelegt wird, und für dessen Fortpflanzungsgeschwindigkeit die Dispersionsgleichung gilt. In der elektronentheoretischen Behandlung tritt so an Stelle der Maxwellschen Randbedingungen die Forderung der Vernichtung des einfallenden optischen Feldes durch das vom Rand ausgehende Feld. Gleiche Richtung und Amplitude, aber entgegengesetzte Phase der Randwelle und der Welle E_0 sind hierfür erforderlich und aus dieser Forderung fließen das Brechungsgesetz und die Stärke der reflektierten und gebrochenen Wellen d. h. die Snelliusschen und Fresnelschen Gesetze.

So findet erst in der Wiedervereinigung des Dispersionsproblems mit dem zeitweise vernachlässigten Randproblem die Lorentz-Planncksche Dispersionstheorie die tiefere Rechtfertigung. Daß ein Bedürfnis für diese Ergänzung vorlag, ergibt sich daraus, daß sie unabhängig voneinander an mehreren Stellen entstand (12): Durch Oseen (Ann. d. Phys., Bd. 48, p. 1 [1915]), durch Bothe (Dissertation bei Planck, 1914, veröffentlicht Ann. d. Phys. Bd. 64, p. 693 [1921]) und durch Ewald (Dissertation bei Sommerfeld, 1912, sowie Ann. d. Phys., Bd. 49, 1, p. 117 [1916]). Alle 3 Arbeiten unterscheiden sich bedeutend in der Methodik, stimmen aber im Resultat, der spezifisch abschirmenden Wirkung des Randes gegen das von außen eindringende Feld, überein. Die beiden ersten Arbeiten behandeln „isotrope" Körper mit unregelmäßiger Atomlagerung, die letzte knüpft an ein Kristallgitter an. Wie eingangs erwähnt, ist der Unterschied für den uns hier interessierenden Fragenkomplex belanglos. Nimmt man Verfeinerungen der Lorentz-Planckschen Theorie nach anderer Richtung hinzu, wie sie von R. Lundblad (13), einem Schüler Oseens, durchgeführt worden sind, so darf man wohl sagen, daß das eingangs genannte Problem vom Standpunkt der Elektronentheorie aus nunmehr restlos aufgeklärt ist.

Digitized by Google

Aufgabe des folgenden 2. Teils soll es sein, das Auftreten der Randwelle im einfachsten Fall klar zu machen und einen Einblick in die Ausbreitungsweise des optischen Feldes zu vermitteln. Dabei wird die eigentliche Dispersionstheorie, d. h. die Bestimmung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Binnenwelle aus der dynamischen Betrachtung nicht mitbehandelt, da sie hinreichend bekannt ist und darüber nicht viel Neues zu sagen wäre. Unser Interesse beschränkt sich vielmehr auf zwei Dinge: einerseits die Entstehung der Fresnelschen Formeln durch die Auslöschungsforderung von einfallender und Randwelle und andrerseits die Entstehung der Geschwindigkeit q des beobachtbaren optischen Feldes aus Elementarwellen von der Geschwindigkeit c.

* * *

Digitized by Google

II. Teil

Ansatz und Summation der Wirkung der oberen Netzebenen. Der Kernpunkt der genannten neueren Arbeiten, das Auftreten der „Randwelle", läßt sich durch eine einfache Rechnung klar machen. Der untere Halbraum ($z > 0$) sei von einem halben Kristall erfüllt (Fig. 2), dessen Atome in den Netzebenen $z = ld$ ($l = 0, 1, 2$ usf.; d = Netzebenenabstand) liegen. Wir beschränken uns auf senkrechte Inzidenz und dürfen daher für die gebrochene Welle die Ausbreitungsrichtung $+ z$ annehmen. Auch die Atomschwingungen werden in Ebenen $z =$ konst. genau gleich

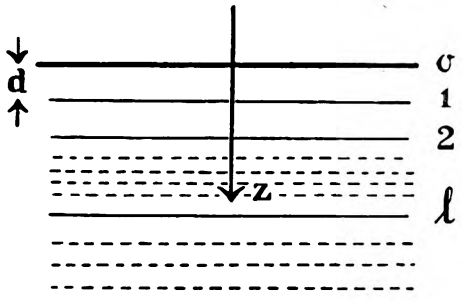


Fig 2. Der „halbe" Kristall
$+ z$ die Ausbreitungsrichtung des Lichts, d der Netzebenenabstand

sein, aber in zwei längs $+ z$ benachbarten Netzebenen wird eine gewisse Phasendifferenz der Atomschwingungen vorhanden sein, so daß wir die Schwingungen der Atome (in der üblichen komplexen Darstellung*)

*) Eine zeitlich periodische Schwingung (etwa die Entfernung der schwingenden Ladung aus ihrer Ruhelage) wird durch die Amplitude a, die Frequenz ω und die Phase φ in der Form $a \sin(-\omega t + \varphi)$ oder $a \cos(-\omega t + \varphi)$ beschrieben. Die cos- wie die sin-Funktion wird bei komplexer Darstellung zusammengefaßt in $ae^{-i\omega t + i\varphi}$, deren reeller bzw. imaginärer Teil die obigen Funktionen sind. Es ist — wegen der einfachen Additionsgesetze der Exponentialfunktion — bequemer, mit der komplexen Darstellung zu rechnen, wobei man sich vorbehalten kann, nur eigentlich dem reellen oder imaginären Teil der Formeln physikalische Bedeutung beizumessen. Bei der Summation der geometrischen Reihe (1) tritt der Vorteil dieser Darstellung deutlich zutage. — Die Phase φ der Atomschwingung ist hier wegen der sukzessiven Anregung durch die optische Welle proportional zu der von dieser durchlaufenen Strecke ld, nämlich gleich $k.ld$ gesetzt. Die Amplitude a und der zeitliche Faktor $e^{-i\omega t}$ fallen aus den Erörterungen des Textes vollkommen heraus, da sie für alle Atome bzw. Kugelwellen gleich sind und nur die aus der Zusammensetzung der Wellen resultierende Amplitude interessiert. Um von dieser auf das resultierende Feld (einschließlich zeitlicher Abhängigkeit) zurückzukommen, hätte man die resultierende Amplitude mit $ae^{-i\omega t}$ zu multiplizieren. Doch erweist sich das als überflüssig für die Betrachtung. — Ein positiver Phasenzuwachs $\Delta\varphi$ bedeutet in $(e^{-i\omega t + i\varphi + i\Delta\varphi})$ soviel wie eine Verminderung der Zeit t um $\Delta t = \frac{\Delta\varphi}{\omega}$, d. h. ein Zurückhalten der Welle (vgl. S. 16).

Digitized by Google

proportional zu e^{ikld} ansetzen können. Bei Ergänzung des Zeitfaktors $e^{-i\omega t}$ erkennt man die Bedeutung der „Ausbreitungskonstanten" $k = \omega/q$: Jedes Atom schwingt so, als würde es von einer längs $+ z$ mit der Geschwindigkeit q fortschreitenden Welle der Frequenz ω auf- und abgewiegt. Diese Geschwindigkeit q denken wir uns von c verschieden und unterscheiden in der Folge von k die „freie" Ausbreitungskonstante $k_0 = \omega/c$. Der Brechungsindex $\nu = c/q$ ist gleich dem Verhältnis der Ausbreitungskonstanten: $\nu = k/k_0$.

Jedes Atom sendet infolge seiner Schwingungen eine Kugelwelle aus, deren Phase am Ausgangspunkt mit der des aussendenden Atoms übereinstimmt und die sich mit der Geschwindigkeit c (vgl. oben) nach allen Seiten hin ausbreitet.

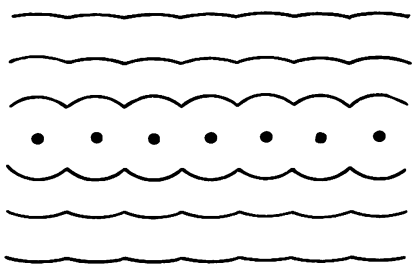


Fig. 3. Kugelwellen einer einzigen Atomschicht

Es ist nun die rein kinematische Aufgabe zu lösen, das aus allen Kugelwellen resultierende Feld zu bestimmen.

Betrachten wir zunächst die Summe der Kugelwellen, die von einer einzigen Netzebene $z = \text{konst.}$ ausgehen (Fig. 3). Von den Kugelwellen ist nach dem Huyghensschen Gedanken nur die einhüllende Wellenfläche bemerkbar. Diese wird zwar in Abständen von der Netzebene, die mit dem Atomabstand vergleichbar sind, noch Anzeichen der Zusammensetzung aus diskreten Kugelwellen aufweisen; aber schon nach wenigen Netzebenenabständen hat sich die gemeinsame Wellenfront bis auf unmerklich kleine Abweichungen zu einer ebenen Welle ausgeglättet — oder genauer, wegen der völligen Gleichheit der elementaren Ausstrahlung nach allen Seiten, zu zwei ebenen Wellen, deren eine nach unten ($+ z$), deren andere nach oben ($- z$) fortschreitet. Diese beiden Wellen haben natürlich wie die Kugelwellenstücke, aus denen sie bestehen, die Geschwindigkeit c. (Bei den Größenverhältnissen der Röntgenstrahlen [Wellenlänge kleiner als Atomabstand] treten noch weitere ebene Wellen aus der Netzebene aus, die sogenannten Kreuzgitterspektren; hier tritt allein das Spektrum „00" auf.)

Digitized by Google

Gehen wir von der Wirkung einer Netzebene zu derjenigen aller Netzebenen über. Der Aufpunkt, an dem wir das Feld bestimmen wollen, liege in der Tiefe $z = (L + \zeta)d$, also zwischen der Lten und $(L+1)$ten Netzebene, da wir ζ nur zwischen 0 und 1 veränderlich denken. Wir summieren zunächst die Felder, die von den über z gelegenen Netzebenen stammen. Die Atomschwingung in der lten Netzebene ist proportional zu e^{ikld}. Bis die von ihr ausgehende ebene Feldwelle in die Tiefe z gelangt, kommt der Phasenfaktor $e^{ik_0(z-ld)}$ hinzu; denn $(z - ld)$ ist die durchlaufene Strecke und k_0 die Ausbreitungskonstante, die für die freie Fortpflanzung mit der Geschwindigkeit c gilt. Das von der lten Netzebene stammende Feld hat im Punkt z mithin die Phase $e^{i(k-k_0)ld+ik_0z}$. Das in z entstehende resultierende Feld der oberen Netzebenen ist also proportional zu

$$(1) \qquad \sum_{0}^{L} {}_{(l)}\, e^{i(k-k_0)ld+ik_0z}.$$

Die Summe ist eine geometrische Reihe mit dem Quotienten $e^{i(k-k_0)d}$. Ihre Ausführung gibt*):

$$(2) \qquad e^{ik_0z}\frac{1-e^{i(k-k_0)(L+1)d}}{1-e^{i(k-k_0)d}}.$$

Dies Feld besteht aus zwei Teilen. Der erste ist die ebene Welle

$$(2') \qquad e^{ik_0z}\cdot\frac{1}{1-e^{i(k-k_0)d}},$$

die mit der Geschwindigkeit c (Konstante k_0!) nach abwärts geht. Ihre Amplitude ist durch den zweiten Faktor gegeben. Es ist dies nichts anderes, als die „Randwelle". Der zweite Teil ist die Welle

$$(2'') \qquad -e^{ik_0z+i(k-k_0)(L+1)d}\cdot\frac{1}{1-e^{i(k-k_0)d}}.$$

Diese Welle hat eine merkwürdige Art der Ausbreitung: Variiert z zwischen zwei Netzebenen, so ist der Ausdruck $i(k-k_0)(L+1)d$ konstant und die Ausbreitung erfolgt gemäß dem ersten Teil des Exponenten mit der Geschwindigkeit c. Läßt man aber z eine Netzebene durchsetzen, so vergrößert sich die Zahl L um 1 und es tritt ein Phasensprung um den Faktor $e^{i(k-k_0)d}$ auf. Dadurch, daß nun an jeder Netzebene die Phase dieser Welle ein wenig zurückgehalten wird ($k - k_0$ ist positiv, wenn der Brechungsindex ν größer als 1 ist), wird die Geschwindigkeit dieser Welle gegenüber der freien Vakuumgeschwindigkeit c verkleinert.

---

*) Nach der bekannten Formel $1 + a + a^2 + \ldots + a^L = \frac{1-a^{L+1}}{1-a}$.

Digitized by Google

Formelmäßig sehen wir dies so: Wegen $z = (L + \zeta)d$ ist $(L + 1)\,d = z + (1 - \zeta)\,d$, also die obige Welle auch

$$- e^{ikz} \cdot \frac{e^{i(k-k_0)(1-\zeta)d}}{1 - e^{i(k-k_0)d}}.$$

In dieser Darstellung ist die sprunghafte Veränderlichkeit in den zweiten Faktor gezogen nnd äußert sich hier in kleinen periodischen Phasenabweichungen (ζ springt beim Durchsetzen der Netzebene von 1 auf 0). Sieht man von ihnen ab, so dient zur Beschreibung dieses Feldanteils, den wir mit der Binnenwelle zu identifizieren haben, die Funktion e^{ikz}. Die Ausbreitung erfolgt also mit der gleichen Geschwindigkeit q, die für die Atomphasen angesetzt wurde. Die Amplitude dieser Welle ist — bis auf die geringe Phasenverschiebung — entgegengesetzt gleich der Amplitude der Randwelle.

Beitrag der unteren Netzebenen. Obwohl bei dieser Summation schon die beiden für die strenge Behandlung des Randproblems notwendigen Wellensorten entstanden sind — Randwelle und Binnenwelle — haben wir doch erst die oberen Netzebenen berücksichtigt. Der von den unteren Netzebenen stammende Anteil des resultierenden Feldes in z ergibt sich in analoger Weise als proportional zu

$$(3) \qquad \sum_{L+1}^{L+L'} e^{ikld - ik_0(z-ld)} = e^{-ik_0 z} \sum_{L+1}^{L+L'} e^{i(k+k_0)ld}.$$

Das einzelne Summenglied bedeutet wieder den Feldanteil, der von der lten (diesmal unter dem Aufpunkt z gelegenen) Netzebene herrührt. Man könnte geneigt sein, l von dem Werte $L + 1$ bis zu ∞ laufen zu lassen, d. h. wirklich die Reflexion am halben Kristall zu berechnen. Doch erkennt man, daß die geometrische Reihe gar nicht gegen einen bestimmten Wert konvergiert, da ihre Glieder ja der absoluten Größe nach nicht abnehmen ($e^{i\alpha}$ hat stets den Betrag 1, wenn α reell). Deshalb wurde in der obigen Summe nur bis zur Netzebene $l = L + L'$ summiert, d. h. der halbe Kristall durch eine Platte von der Dicke $(L + L')d$ ersetzt, die unterhalb des Aufpunktes nur noch L'-Netzebenen enthält. Dann ist die Summe, wie die erste, endlich und ihr Wert völlig bestimmt.

Ist nun diese Schwierigkeit unvermeidlich? Ist es verständlich, daß man nicht von der „Platte" zum „halben Kristall" übergehen kann? Die Konvergenzschwierigkeit bedeutet physikalisch, daß man den unteren Rand der Platte noch so weit vom Aufpunkt fortlegen mag, so wird er stets noch von starkem Einfluß auf das Feld im Aufpunkt sein. Es kommt

Digitized by Google

(im völlig durchsichtigen Kristall) auch bei noch so großer Dicke der Platte auf den ganzen Wert dieser Dicke an.

Den Grund dafür werden wir einsehen, wenn wir zunächst das in der Platte entstehende Feld nach der letzten Formel wirklich berechnen. Die Ausführung der Summe gibt

$$e^{-ik_0 z}\, e^{i(k+k_0)(L+1)d} \cdot \frac{1 - e^{i(k+k_0)L'd}}{1 - e^{i(k+k_0)d}}.$$

Auch diesmal besteht das Feld aus zwei Teilen. Wir formen den ersten ähnlich wie oben um:

$$(3') \qquad e^{-ik_0 z} \cdot e^{i(k+k_0)(L+1)d} \cdot \frac{1}{1 - e^{i(k+k_0)d}} = e^{ikz} \cdot \frac{e^{i(k+k_0)(1-\zeta)d}}{1 - e^{i(k+k_0)d}}.$$

Dies ist also ein zweiter Anteil zur Binnenwelle mit der Geschwindigkeit q. Diese Geschwindigkeit entsteht wie vorher durch kleine Phasensprünge beim Durchsetzen der Netzebenen. Die Amplitude der Welle ist von der früheren Amplitude verschieden, indem hier $(k + k_0)$ statt früher $(k - k_0)$, auftritt.

Der übrige Anteil des von den unteren Ebenen stammenden Feldes ist

$$(3'') \qquad - e^{-ik_0 z} \cdot e^{i(k+k_0)(L+L')d} \cdot \frac{e^{i(k+k_0)d}}{1 - e^{i(k+k_0)d}}.$$

Der Ausdruck $(L + L')d$ bedeutet die Plattendicke und ist von der Lage des Aufpunktes unabhängig. Daher ist dies eine Welle, die mit der Geschwindigkeit c nach der $-z$-Richtung, d. h. nach oben, fortschreitet. Ihre Phase an der Oberseite $z = 0$ der Platte ist im wesentlichen durch $e^{i(k+k_0)(L+L')d}$ bestimmt, d. h. so, als ob die mit der Geschwindigkeit q (Konstante k) hinablaufende Binnenwelle am unteren Rand $z = (L + L')d$ die nach oben mit der Konstanten k_0 zurückeilende Welle ausgelöst hätte. Dieser Feldanteil ist daher eine innere Randwelle, die an der unteren Grenzfläche der Platte entsteht. Es ist begreiflich, daß es ihrer Phase wegen auf die Tiefe ankommt, in der man das Gitter abgebrochen denkt und daß alles unbestimmt wird, wenn man die Feldberechnung in dem nach unten unbegrenzten halben Kristall versucht.

Notwendigkeit, die Theorie der Interferenzen an planparallelen Platten zu umgehen. Die eben gewonnene Erkenntnis erinnert an das Verhalten des optischen Feldes beim Durchgang eines Lichtstrahls durch eine planparallele Platte. In der Tat ist es ja dies Problem, das eben elektronentheoretisch behandelt wurde, als man das Gitter mit der Ebene $z = (L + L')d$ abbrach. Wir haben ein doppeltes Randproblem mit Ober- und Unterseite, dessen Lösung zwar einfach genug ist, aber wegen der Interferenzen an der planparallelen Platte nicht zu den Fresnelschen Formeln führen kann. Wie also fangen wir es an, einer-

Digitized by Google

seits die Konvergenz und Bestimmtheit des Problems zu wahren, anderseits von der Betrachtung des Feldes an der Unterseite der Platte absehen zu können und dieselben Verhältnisse elektronentheoretisch zu schaffen, wie bei der üblichen Ableitung der Fresnelschen Formeln auf Grund der Maxwellschen Theorie?

Bei der Maxwellschen Ableitung (wie sie kurz genannt sei) denkt man sich die einfallende Welle E_0 auf die Trennungsfläche auffallend und setzt außer ihr noch zwei Wellen an: Die reflektierte im oberen Medium und die gebrochene im unteren Medium. Beide Wellen sind dadurch in ihrer Ausbreitungsweise bestimmt, daß ihre Geschwindigkeiten c bzw. q sind und ihre Richtungen derart sein müssen, daß die Schnittgeraden der Trennungsfläche mit den Phasenebenen aller drei Wellen sich auf der Grenze mit gleicher Geschwindigkeit verschieben*). Durch den Ansatz dieser drei Wellen lassen sich in der Tat gerade die Grenzbedingungen erfüllen und die zwei unbekannten Amplitudenverhältnisse bestimmen.

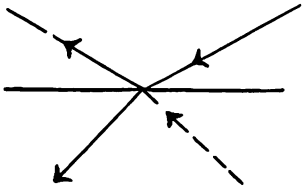


Fig. 4
Auswahl der Wellen infolge Bestehens einer Randbedingung

Dieses Vorgehen bei der Maxwellschen Ableitung ist, sofern allein die Grenzbedingung an der oberen Begrenzungsebene berücksichtigt wird, nicht ohne Willkür. Denken wir uns nämlich statt des halben Kristalls eine Platte, so käme zu den genannten drei Wellen eine vierte, in Fig. 4 gestrichelt eingetragene hinzu, die am unteren Plattenrand reflektiert worden ist; und das Fresnelsche Amplitudenverhältnis würde bei der Maxwell'schen Betrachtungsweise durch Interferenz abgeändert werden. Diese Welle könnte jederzeit neben den drei anderen zur Befriedigung der oberen Randbedingung angesetzt werden — auch wenn es sich um einen halben Kristall handelt — denn auch ihre Phasenebenen schneiden die obere Grenzfläche in Geraden, die sich konform mit denen der einfallenden Welle fortbewegen. (Weitere Wellen dieser Art gibt es hingegen nicht.)

*) Anm. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist, kann an der Trennungsfläche überhaupt eine für alle Zeiten t und Punkte x gültige Randbedingung bestehen. Umgekehrt läßt sich schlechthin aus dem Bestehen einer von t und x unabhängigen Randbedingung — ohne nähere Kenntnis ihres Inhaltes — die obige Auswahl von Wellen treffen und somit das Reflexions- und Brechungsgesetz ableiten. Vgl. z. B. Schuster, Einf. in d. theor. Optik (Leipzig, Teubner, 1907) S. 18.

Digitized by Google

Bei der üblichen Ableitung der Fresnelschen Formel setzen wir stillschweigend, aber willkürlich (4) die Amplitude dieser vierten Welle 0. Oder, wenn wir von dem völlig bestimmten Problem der Platte kommen: die Fresnelschen Formeln werden aus den Intensitätsformeln für eine bestimmte Plattendicke D gewonnen, indem man einen geeigneten Mittelwert über die Amplituden bei variabler Plattendicke D nimmt. In dieser letzteren Formulierung kommt vielleicht am deutlichsten die Absicht zum Ausdruck, alle aus der bloßen Planparallelität folgenden Erscheinungen zu unterdrücken.

Genau das gleiche läßt sich bei der elektronentheoretischen Behandlung vornehmen: Wir mitteln über die variable Dicke $D = (L + L')d$. Dann fällt aber gerade die untere Randwelle (3″) fort. Denn der Mittelwert von Wellen mit ganz beliebig verteilten Phasen ist 0. Wir fallen so auf die Voraussetzung zurück, die bei der Maxwellschen Ableitung galt, daß keinerlei Rückwirkung von der unteren Berandung nach oben gelangt. Die Binnenwelle (3′) bleibt hiervon unberührt.

Ergebnis der Summation der Kugelwellen. Fassen wir also zusammen, was von oberen und unteren Netzebenen kommt, so ergibt die Summation der Kugelwellen des halben Kristalls:

$$(4)\quad \begin{cases} \text{a) die Randwelle } (2'): & e^{ik_0 z}\cdot\dfrac{1}{1-e^{i(k-k_0)d}} \\ \text{b) die Binnenwelle } (3')+(2''): & e^{ikz}\left\{\dfrac{e^{i(k+k_0)(1-\zeta)d}}{1-e^{i(k+k_0)d}}-\dfrac{e^{i(k-k_0)(1-\zeta)d}}{1-e^{i(k-k_0)d}}\right\}. \end{cases}$$

Da es sich um Lichtwellen handelt, sind

$$k_0 d = \frac{\omega}{c} d = 2\pi\frac{d}{\lambda} \qquad \text{und} \qquad kd = \nu k_0 d = \nu\cdot 2\pi\frac{d}{\lambda}$$

sehr klein gegen 1 (Größenordnung $^1/_{1000}$), so daß die Exponentialfunktionen durch die ersten Glieder ihrer Taylorentwicklungen ersetzt werden dürfen. Dadurch vereinfachen sich die Amplituden zu

$$(4'')\quad \begin{cases} \text{a) Randwelle:} & e^{ik_0 z}\dfrac{1}{-i(k-k_0)d} \\ \text{b) Binnenwelle:} & e^{ikz}\left\{\dfrac{1}{-i(k+k_0)d}-\dfrac{1}{-i(k-k_0)d}\right\}. \end{cases}$$

Da es auf einen gemeinsamen Faktor hier nicht ankommt, darf man noch $-i\,k_0 d$ heraussetzen und behält

$$(4'')\quad \begin{cases} \text{a) Randwelle:} & e^{ik_0 z}\cdot\dfrac{1}{\nu-1} \\ \text{b) Binnenwelle:} & e^{ikz}\cdot\dfrac{-2}{\nu^2-1}. \end{cases}$$

Digitized by Google

Dieser Prozeß der Entwicklung birgt zugleich eine Ausglättung der Binnenwelle in sich, da der sprunghaft veränderliche Faktor fortfällt und allein die im Großen maßgebliche örtliche Abhängigkeit e^{ikz} übrig bleibt. Der Faktor $-2/(\nu^2-1)$ in der Amplitude der Binnenwelle ist das gleiche, was auf S. 10 als „Summationsfaktor" bezeichnet wurde. Er zeigt folgendes: je besser die Geschwindigkeit, mit der die Phase der Atomschwingung durch den Körper streicht, mit der freien Lichtgeschwindigkeit c übereinstimmt (d. h. je kleiner ν^2-1), um so mehr Netzebenenwellen überlagern sich im Innern noch mit merklich gleicher Phase und um so größer wird deshalb die resultierende Amplitude der Binnenwelle.

Dynamischer Teil und Randbedingungen. Fresnelsche Formeln. Hiermit ist der kinematische Teil der Rechnung durchgeführt. Für den dynamischen dürfen wir uns auf die wohl ausgeführte Theorie der Dispersion berufen, wenn wir erstens dafür sorgen, daß die Randwelle durch eine von außen einfallende Welle vernichtet wird und zweitens der Wert von q bzw. k oder ν so angesetzt wird, wie es eben die Dispersionsgleichung als Bedingung für das dynamische Gleichgewicht zwischen Atomschwingungen und Binnenfeld heischt.

Demgemäß bekommen wir als Amplitude der einfallenden Welle (die entgegengesetzte der Randwelle)

$$E_e = e^{ik_0 z} \cdot \frac{-1}{\nu - 1} \tag{5}$$

und mithin als Verhältnis der Amplituden von gebrochener zu einfallender Welle:

$$\frac{E_{gebr.}}{E_e} = \frac{2}{\nu + 1}. \tag{6}$$

Dies ist in der Tat das Fresnelsche Verhältnis bei senkrechter Inzidenz.

Um die in den Außenraum reflektierte Intensität zu erhalten, müssen wir zunächst das von allen Netzebenen im Außenraum erzeugte Feld berechnen. Dabei können wir aber Formel (3) benutzen, nur mit dem Unterschied gegen früher, daß jetzt bei beliebigem negativem z-Wert alle Netzebenen, nicht erst die nach der Lten folgenden, zu berücksichtigen sind. Es ist also in Formel (3) einfach der Faktor $e^{i(k+k_0)(L+1)d}$ durch 1 zu ersetzen. Lassen wir den von der Unterseite der Platte herrührenden Bestandteil in Übereinstimmung mit dem oben befolgten Verfahren fort, so ergibt sich die reflektierte Welle proportional zu

$$e^{-ik_0 z} \cdot \frac{1}{1 - e^{i(k+k_0)d}} \tag{7}$$

oder mit den oben benutzten Umformungen:

Digitized by Google

(7′) $$e^{-ik_0 z} \cdot \frac{1}{\nu + 1}.$$

Daher ist das Amplitudenverhältnis von reflektierter zu einfallender Welle:

$$\frac{E_{refl}}{E_0} = -\frac{\nu - 1}{\nu + 1}$$

wie es nach Fresnel sein muß.

Verhältnis von elektrischer zu magnetischer Feldstärke. Die vorstehenden Betrachtungen sind überwiegend kinematischer Natur: sie betreffen die Zusammensetzung von Wellen. Die dynamische Betrachtung des Vorgangs ist natürlich unentbehrlich, aber da der von ihr übrig bleibende Teil in der Lorentz-Planckschen Dispersionstheorie befriedigend durchgeführt ist, konnte er hier durch einen kurzen Hinweis erledigt werden. Im dynamischen Teil spielt die elektromagnetische Natur des optischen Feldes eine Rolle — in den obigen Betrachtungen kaum.

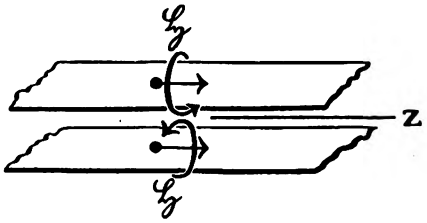


Fig. 5
Dipole über und unter dem Aufpunkt (z) erzeugen Magnetfelder entgegengesetzter Richtung

Zwar werden sich die meisten Leser unter der Amplitude des optischen Feldes den elektrischen Vektor $\mathfrak{E}$ gedacht haben, und das ist richtig. Aber worin kommt das zum Ausdruck? Ließe sich nicht genau die gleiche Rechnung für den magnetischen Vektor $\mathfrak{H}$ aufstellen und wie ist das mit der bekannten Tatsache zu vereinen, daß die Fresnelschen Formeln für den magnetischen Vektor sich von denen für den elektrischen unterscheiden, weil in einem Körper von der Dielektrizitätskonstante ε die magnetische und elektrische Feldstärke einer Welle im Verhältnis $\sqrt{\varepsilon}$ stehen? *).

Freilich bleiben die einzelnen Teile der kinematischen Überlegung auch für die magnetische Feldstärke erhalten. Nur in einem Punkt weicht die Rechnung von der bisherigen ab und hierin liegt die Begründung dafür, daß die obigen Betrachtungen sich auf $\mathfrak{E}$, nicht $\mathfrak{H}$ beziehen: Als in Formel (4)

*) Anm. Eigentlich $\sqrt{\varepsilon\mu}$. Die magnetische Permeabilität μ ist jedoch bekanntlich ür optische Vorgänge = 1 zu setzen.

Digitized by Google

die vom oberen und vom unteren Teil der Platte stammenden Wellen zum Binnenfeld zusammengefügt wurden, da geschah es additiv, mit den Vorzeichen, die sich bei der Summation der Einzelteile ergeben hatten. Das ist richtig für die elektrischen Feldstärken, aber bei den magnetischen Vektoren muß die Richtungsumkehr berücksichtigt werden, welche das magnetische Feld auf der Ober- und Unterseite einer Netzebene aufweist. Denn jedes schwingende Atom erzeugt ein magnetisches Feld wie ein Stromelement (Fig. 5) und am Ort z sind deshalb die Magnetfelder, die von den oberen und den unteren Netzebenen herrühren, zu subtrahieren, während die elektrischen Felder addiert wurden. Das gibt in der Klammer von Formel (4) eine Vorzeichenumkehr, aber sonst keinerlei Änderung an den berechneten Feldern (Randfeld, einfallendes Feld). Durch die Vorzeichenumkehr wird die magnetische Amplitude des Binnenfeldes

$$e^{ikz} \cdot \frac{-2\nu}{\nu^2 - 1}. \tag{9}$$

Sie unterscheidet sich, wie es sein muß, um den Faktor $\nu = \sqrt{\varepsilon}$ von der entsprechenden elektrischen Amplitude.

* * *

Digitized by Google

Zusammenfassung

Fassen wir die Hauptpunkte der Untersuchung zusammen, so zeigt sich:

1. Die Dispersionstheorie besteht aus zwei ihrem Wesen nach verschiedenen Betrachtungen: einer kinematischen und einer dynamischen. Letztere gibt Auskunft über das Feld, das ein einzelnes Atom aussendet, wenn es in ein optisches Feld gebracht wird. Hierbei entsteht der „Resonanzfaktor" $1/(\omega_0^2 - \omega^2)$ der Dispersionsformel. Der kinematische Teil der Dispersionstheorie liefert hingegen den „Summationsfaktor" $1/(k^2 - k_0^2)$ bzw. $1/(\nu^2 - 1)$. Er ist so zu deuten, daß je näher ν^2 an 1 ist, um so mehr elementare Wellen sich bei der Summation zum optischen Feld annähernd phasengleich verstärken. Beide Faktoren treten noch in der fertigen Dispersionsformel hervor, wenn man sie (in der einfachsten, Drudeschen, Gestalt) schreibt

$$\frac{N e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2} \cdot \frac{1}{\nu^2 - 1} = 1$$

(vergl. hierzu Anm. [11]).

2. Die Summenbildung über alle elementaren Kugelwellen nach Art der Lorentz-Planckschen Dispersionstheorie ist infolge mangelnder Konvergenz unbestimmt. Daher ist die Rolle, welche die einfallende Welle in diesen Theorien spielt, unverständlich.

3. Ein präzises Problem erfordert die Betrachtung des Lichteinfalls auf eine Platte von endlicher Dicke. Doch stören dabei die Interferenzen der planparallelen Schicht. Diese Nebenerscheinungen müssen auf gleiche Weise beseitigt werden, wie es stillschweigend stets bei der Ableitung der Fresnelschen Formeln geschieht (vergl. S. 18).

4. Das Auftreten einer Berandung (Grenzfläche) des Körpers schirmt das Körperinnere gegen das von außen einfallende Feld ab, d. h. es entsteht infolge des Abbrechens des Körpers ein Feldbestandteil mehr als im unbegrenzt fortgesetzten Körper, und dieser ist geeignet, im ganzen Körperinnern das einfallende Feld zu kompensieren. Durch diese abschirmende Wirkung entstehen erst die von Lorentz und Planck errechneten Verhältnisse, welche die Atomschwingungen bestimmen.

5. Elektrisches wie magnetisches Feld der beobachtbaren Lichtwelle entstehen durch Mittelwertbildung aus den „mikroskopischen" Feldern. Die geringere Fortpflanzungsgeschwindigkeit des makroskopischen optischen Feldes entsteht bei der benutzten Idealisierung des Körpers durch kleine

Digitized by Google

Phasensprünge, die das Feld beim Durchtritt durch jede Netzebene erleidet. Zwischen je zwei Netzebenen ist die Geschwindigkeit des Feldes die Vakuumgeschwindigkeit c.

6. Die verschiedenen Amplituden des elektrischen und des magnetischen Feldes an einem Punkt innerhalb des Körpers rühren daher, daß sich dort die elektrischen Wirkungen der oberen und unteren Körperhälften addieren, die magnetischen subtrahieren.

7. Für den reflektierten und gebrochenen Strahl entstehen die Fresnelschen Amplitudenformeln.

Digitized by Google

Literaturnachweise und Zusätze

(1.) (S. 3) Ladenburg, R. ZS. f. Phys., Bd. 4, p. 451 [1921].
Wentzel, G. ZS. f. Phys., Bd. 22, p. 193 [1924].
Herzfeld, K. F. ZS. f. Phys., Bd. 23, p. 341 [1924].
Bohr, N., Kramers, H. A. u. Slater, J. C. ZS. f. Phys., Bd. 24, p. 69 [1924].

(2.) (S. 6) Die ersten systematischen Untersuchungen stammen von Kundt. Pogg. Ann., Bd. 142—144 [1871].

(3.) (S. 7) Sellmeier, W. Pogg. Ann., Bd. 143, p. 272 [1871]; Bd. 145, p. 399 und 520 [1872]; Bd. 147, p. 386 u. 525 [1872].
Vgl. E. Ketteler, Theor. Optik, Braunschweig (Vieweg) 1885.

(4.) (S. 7) Lorentz, H. A. Verh. d. k. Akad. v. Wet. te Amsterdam, Bd. 18 [1879]. Arch. néerland, Bd. 25, p. 363 [1892].
Drude, P. Lehrb. d. Optik, Leipzig 1900. Ann. d. Phys., Bd. 14, p. 677 u. 936 [1904].

(5.) (S. 8) Rubens, H. und verschiedene Mitarbeiter. Wied. Ann., Bd. 65, p. 241 [1898]. Ber. d. preuß. Akad., Jahrgang 1910, p. 26 u. 1122; Jahrgang 1915, p. 4.

(6.) (S. 8) Über den Zusammenhang zwischen Brechungsindex im gewöhnlichen optischen Gebiet (zwischen ultraroten und ultravioletten Absorptionsstreifen, von beiden genügend weit entfernt, so daß keine ausgesprochene Wellenlängenabhängigkeit besteht) vgl. z. B. M. Born, Ber. d. preuß. Akad., Jahrgang 1918, p. 604. Man findet $\nu = \sqrt{\varepsilon - K}$, worin K annähernd konstant ist.

(7.) (S. 8) Lorentz, H. A. Theory of electrons, Leipzig (Teubner) 1916. Enzyklop. d. math. Wiss., Bd. V. 2, Art. 14. Leipzig (Teubner) 1922.

(8.) (S. 8) Planck, M. Ber. d. preuß. Akad., Jahrgang 1902, p. 470.

(9.) (S. 8) Sommerfeld, A. Über die Fortpflanzung des Lichtes in dispergierenden Medien. Ann. d. Phys., Bd. 44, p. 177 [1914].
In dieser Arbeit wird die Ausbreitung eines plötzlich einsetzenden und abbrechenden endlich langen Wellenzuges im dispergierenden Körper verfolgt. Es zeigt sich, daß für den Kopf des Wellenzuges das Medium optisch leer ist: die Elektronen befinden sich noch nicht in dem von der Dispersionstheorie vorausgesetzten endgültigen Schwingungszustand, sondern in Ruhe: infolgedessen fällt auch ihre Rückwirkung auf die Welle im ersten Moment fort und diese dringt ungebrochen (und in Kristallen unpolarisiert) in den Körper ein. Erst mit zunehmender Schwingungsamplitude stellt sich der normale Brechungsindex des Körpers her. Freilich ist der im ersten Augenblick unabgelenkte Durchgang der Welle wohl kaum experimentell nachzuweisen, denn die Welle wird auch in nichtabsorbierenden Medien durch Energieabgabe an die Elektronen solange geschwächt, als noch nicht der endgültige Schwingungszustand im Körper hergestellt ist. Die in die Elektronenschwingungen gesteckte Energie findet sich wieder in dem Ende des Wellenzuges, das nach Durchgang durch den Körper nicht mehr scharf abgeschnitten ist, sondern verlängert ist infolge des allmählichen Auspendelns der Elektronenbewegung. Das „Signal" verändert also seine Gestalt infolge des Durchgangs durch den Körper.

(10.) (S. 9) Die schönste experimentelle Untersuchung der anomalen Dispersion hat D. Roschdestwenski, Ann. d. Phys., Bd. 39, p. 307 [1912], ausgeführt; er hat die Dispersion des Natriumdampfes in unmittelbarer Umgebung der D-Linien, sogar zwischen ihnen, gemessen und in Übereinstimmung mit der theoretischen Formel gefunden.

Digitized by Google

(11.) (S. 9) Es wird gut sein, das im Text Gesagte an der Dispersionsformel in der einfachsten Gestalt zu präzisieren. Sei an einem bestimmten Punkt (dem Orte eines Atoms) die Amplitude des elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$. Dies Feld erzeugt die Schwingung und Ausstrahlung des betrachteten Atoms. Nach der Definition des Resonanzfaktors ist die ausgesandte Kugelwelle proportional zu $\mathfrak{E} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$. Aber auch die Kugelwellen aller anderen Atome sind dem gleichen Ausdruck proportional zu setzen. Denn an den anderen Atomen geschieht das gleiche, wie an dem zuerst betrachteten, nur wegen der allmählichen Ausbreitung des optischen Feldes zu früheren oder späteren Zeitpunkten, so daß der bereits hingeschriebene Faktor sich noch mit einem Phasenfaktor multipliziert. Summiert man nun am Ort des ersten Atoms alle zugestrahlten Kugelwellen, um das Gesamtfeld zu bilden, so wird man den allen Wirkungen gemeinsamen Faktor $\mathfrak{E} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$ vorwegnehmen können und es wird der „Summationsfaktor" S hinzutreten, welcher angibt, in welchem Maß die Kugelwellen sich verstärken können in Anbetracht der verschiedenen zeitlichen Anregung, der verschieden langen Laufzeit von ihrem Ausgangsatom bis zum betrachteten Ort und der Abnahme ihrer Amplitude auf diesem Weg. Dieser Summationsfaktor S wird im II. Teil der Arbeit für einen einfachen Fall berechnet und proportional zu $\frac{1}{\nu^2 - 1}$ (ν = Brechungsindex) gefunden. Daher ergibt sich das gesamte aus den Zustrahlungen entstehende Feld proportional zu

$$\mathfrak{E} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \frac{1}{\nu^2 - 1}$$

und wenn, unter Einführung des Proportionalitätsfaktors D dieses gleich dem Feld gesetzt wird, das die Schwingungen erregt, so folgt aus der Gleichung

$$\mathfrak{E} \frac{D}{\omega_0^2 - \omega^2} \frac{1}{\nu^2 - 1} = \mathfrak{E}$$

die Dispersionsgleichung in der Form

$$\frac{1}{\nu^2 - 1} \cdot \frac{D}{\omega_0^2 - \omega^2} = 1$$

oder

$$\nu^2 = 1 + \frac{D}{\omega_0^2 - \omega^2}.$$

Die Größe D gewinnt in der genaueren Durchführung die Bedeutung der optischen Dichte des Mediums: $D = Ne^2/m$ (e und m Ladung und Masse der schwingenden Teile, N ihre Zahl im ccm).

Die in den Zitaten (7) und (8) sowie (13) genannten genaueren Durchführungen der Theorie, vor allem die sorgsame Unterscheidung zwischen dem „gesamten" an der Stelle eines Atoms befindlichen Feld und dem „erregenden" (die Wirkung des betrachteten Atoms ist vom Gesamtfeld abzuziehen, da es sich nicht selbst zu Schwingungen erregt) bringt eine Modifikation der obigen (mit der alten Drudeschen übereinstimmenden) Formel — aber der gedankliche Kern der Dispersionsgleichung dürfte in der obigen Erörterung bereits deutlich hervortreten.

(12.) (S. 12) Erst bei der Korrektur wurde ich auf eine Arbeit aufmerksam, die an erster Stelle genannt werden sollte, da sie genau die gleiche Tendenz der Wiedervereinigung des Refraktions- und des Reflexionsproblems hat, wie die anderen Untersuchungen. W. Esmarch: Über die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in dispergierenden Medien. Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 1257—1272 [1913]. Diese sowie andere aus dem Warschauer physikalischen Institut hervorgegangene Arbeiten (L. Natanson, Krak. Anz. (Bull. intern.) A. p. 1 und 335 [1914] sowie p. 221

Digitized by Google

[1916], mir leider nur nach dem Zitat bei Lundblad bekannt, ähneln in der Behandlung des Problems sehr stark der hier vorgelegten Darstellung. Esmarch rechnet erst die Wirkung einer Körperschicht von der Dicke dx aus und summiert die Wirkungen der oberhalb und unterhalb des Aufpunktes liegenden Schichten durch Integration — analog unserer Behandlung der Netzebenenwirkungen durch die geometrischen Reihen. Aus seinen Formeln geht die phasenändernde Wirkung der durchsetzten Schicht auf die Primärwelle hervor — die bei uns in so krasser Weise durch die sprunghaften Phasenverzögerungen beim Durchsetzen der Netzebenen zum Ausdruck kommt. Auch das Verhältnis der magnetischen zur elektrischen Feldstärke ist bei Esmarch ebenso erklärt wie im Text. Hingegen findet sich der „Auslöschungssatz" bei Esmarch nicht mit der nötigen Deutlichkeit (wie bei den im Text zitierten Arbeiten) ausgesprochen. — Die Dispersionsformel ist bei Esmarch — im Gegensatz zum Vorgehen im Text — mit abgeleitet, einschließlich Absorption.

(13.) (S. 12) Lundblad, R. Untersuchungen über die Optik der dispergierenden Medien vom molekulartheoretischen Standpunkt. Upsala Universitets Årsskrift, 1920.

Diese Schrift ist die eingehendste und weitestreichende Darstellung des hier behandelten sowie verwandter Probleme (historische Übersicht, Dispersionstheorie, Randprobleme, Zerstreuung des Lichts, Drehung der Polarisationsebene, Absorption). Sie wird für die meisten weiteren exakten Arbeiten die Grundlage bilden. Naturgemäß gehört zu ihrem Verständnis einige mathematische Schulung.

(14.) (S. 19) Willkürlich wird dies Vorgehen gerade dadurch, daß man unterläßt, es ausdrücklich als Voraussetzung auszusprechen: man will im Unendlichen nur eine Welle haben, die auf die obere Trennungsfläche hineilt. Es ist also ein Ausschluß der vierten Welle per definitionem, der deshalb möglich ist, weil sich die eine Grenzbedingung bereits mit den drei anderen Wellen erfüllen läßt. Es ist klar, daß sich bei einem durchsichtigen Medium von endlicher Dicke dies Vorgehen gar nicht realisieren läßt. Denn an der unteren Begrenzung würde die gebrochene Welle innere Reflexionen erleiden und zur oberen Grenzfläche zurückgeworfen werden. Wollte man dies verhindern, so müßte man auf die untere Grenzfläche von außen (unten) ein geeignetes optisches Feld auffallen lassen, derart, daß sein ins Innere eindringender Teil die Vernichtung der unerwünschten Reflexionen gerade besorgen könnte. Man käme so genau genommen beim Körper endlicher Dicke gerade zum Gegenteil der Voraussetzung, die eben für den unendlich dicken Körper gemacht wurde. Der Sinn des Fortlassens der vierten Welle und somit der Fresnelschen Formeln liegt also eigentlich in dem Prozeß der Mittelwertbildung über variable Plattendicke, wie im Text dargestellt.

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie

herausgegeben von **Professor Dr. A. Eucken, Breslau**

Band 18 Heft 9

Serie B

Der molekulare Brechungskoeffizient in der Reihe der Polymethylenverbindungen

von

Prof. Dr. Fritz Eisenlohr
Chemisches Laboratorium der Universität Königsberg i. Pr.

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1925

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1925, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

Die vielangewendete Methode der Molekularrefraktion ist vorwiegend additiver Natur, das heißt: in ihrem Zahlenwert äußern sich sehr vorwiegend die das Molekül aufbauende Einzeleinflüsse der Elemente, deren Bindungsweise untereinander jedoch ebenfalls, wenn auch mehr untergeordnet, mit einer besonderen Größe in Erscheinung tritt. Bei Berücksichtigung dieser Bindungsart (Äthylen- und Acetylenbindung, unterschiedliche Äquivalente für Carbonyl-, Alkohol- und Äthersauerstoff usf.) findet, abgesehen von verhältnismäßig wenigen Fällen, den optisch anomalen Systemen, Übereinstimmung zwischen dem aus den Versuchsdaten (Dichte und Brechungsindex) ermittelten Wert und dem sogenannten „theoretischen Wert" (summierte Atomäquivalente plus Bindungsinkremente) statt. In erster Linie bilden diese Ausnahmen die Systeme mit konjugierten mehrfachen Bindungen, Drei- oder Vierringen und zyklische Verbindungen mit semizyklischer Äthylenbindung. Sonst äußert sich der Molekülbau nur ganz selten einmal in der Form einer Exaltation oder Depression von einer Höhe, daß die unumgänglichen Fehlergrenzen deutlich überschritten werden. So bleibt die Anwendbarkeit der Molekularrefraktion zur Konstitutionsbestimmung — und das gleiche gilt für die Molekulardispersion — auf ein verhältnismäßig enges Gebiet beschränkt.

Der Grund ist darin zu suchen, daß für die Mehrzahl der Fälle die Funktion des Brechungsindex $\left(\text{Zähler des Ausdrucks } \frac{\frac{n^2-1}{n^2+2}}{d} \cdot M\right)$ und die Dichte (Nenner) sich gleichmäßig ändern, wenn sich irgendeine konstitutive Eigentümlichkeit zum Ausdruck bringt. Auch fremde Beimengungen pflegen sich aus diesem Grunde im Ausdruck der Molekularrefraktion nur sehr untergeordnet anzuzeigen.

Man hat seit Kopp wiederholt versucht, die Dichte im Ausdruck des Molekularvolumens zur Klärung der Frage nach dem Zusammenhang von Molekülbau und physikalischer Äußerung heranzuziehen, ohne indessen so weit zu kommen, daß man hätte von einer irgendwie leistungsfähigen Hilfsmethode sprechen können. Merkwürdigerweise wurde seinerzeit ein gleichlaufender Versuch mit der Verwertung des Brechungsexponenten nicht angestellt. Daß diese Konstante in der Tat recht gut befähigt ist, neben der Erscheinung der Additivität konstitutive Eigentümlichkeiten des Molekülbaus in übersichtlicher Weise zum Ausdruck

Digitized by Google

zu bringen, zeigten vor etwa einem anderthalb Jahrzehnt angestellte Versuche[1]). Es ließen sich, wenn man den Ausdruck $M \times n_D^{20}$ (Molekulargewicht vervielfacht mit dem auf Natriumlicht (gelbes Heliumlicht) und 20° bezogenen Brechungsindex) zugrunde legte, Atomäquivalente mindestens in der gleichen Schärfe wie für die Zwecke der Molekularrefraktion aufstellen, und es blieb nun vor allem zu ermitteln übrig, ob es möglich sein würde, der Äußerung der einzelnen konstitutiven Eigentümlichkeiten des verschiedenartigsten Molekülbaus auch zahlenmäßig gerecht zu werden. Angesichts des besonderen Hervortretens dieser Struktureigenschaften waren neben dem Einfluß der Kettenverzweignng besonders die verschiedenen Arten der Ringbindung und der Einfluß des Substitution des Ringsystems durch die verschiedenen Substituenten zu untersuchen, und es war dabei vor allem nach etwaigen gesetzmäßigen, in bestimmten Zahlenwerten sich ausdrückenden Zusammenhängen zu forschen. War doch voraussichtlich das Gebiet der Polymethylenverbindungen dasjenige, auf dem die neue Methode ihre Leistungsfähigkeit in bezug auf Konstitutionsermittlung wie Reinheitsgrad würde zu erweisen haben. Zunächst waren jedoch die am einfachsten liegenden Verhältnisse der acyclischen Verbindungen zu untersuchen[2]).

Brechungsexponent und Verzweigung der Kette

Wie allgemein bekannt, zeigt zumeist die normale Verbindung den niedrigsten Brechungsindex. In unserem Ausdruck kommt die jeweilige Verzweigung in der Art zur Geltung, daß für jede auftretende Seitenkette sich der Zahlenwert für $M \times n_D^{20}$ um 0,45 Einheiten erhöht, wobei der kürzeste Rest als Seitenkette gilt. Nur im Falle des Eingreifens der Seitenkette am vorletzten Kohlenstoffatom der Kette (gem.-Dimethylgruppe) erfolgt umgekehrt ein Sinken des Brechungsexponenten, und es zeigt der Ausdruck $M \times n_D^{20}$ diese Erscheinung durch eine jeweilige Differenz von — 0,2 Einheiten an. Die Reihe der isomeren Oktane läßt z. B. diesen Zusammenhang gut überblicken:

	n_D^{20} (n_{He}^{20})	$M \times n_D^{20}$	Diff. gegen berechn. Wert	Diff. gegen norm. Verb.	Bestimmung von
Normal-Oktan .	1,39775	159,55	+ 0,06	—	v. Auwers und Eisenlohr
3-Methyl-heptan	1,4025	160,08	+ 0,59	0,53	Clark
3-Äthyl-hexan ..	1,40204	160,03	+ 0,54	0,48	Eykman
4-Methyl-heptan	1,4001	159,81	+ 0,32	0,26	Clark
2,5-Dimethyl-hexan	1,39276	158,97	— 0,52 = 2 × — 0,26	— 0,58 = 2 × — 0,29	v. Auwers und Eisenlohr

[1]) Spektrochemie organ. Verbindungen, p. 12 (1912).

[2]) B. 53, 1746 (1920).

Digitized by Google

Die Abweichungen der aus den Brechungsexponenten ermittelten Größen gegenüber den summierten sogenannten „theoretischen Werten" wurden entsprechend der Bezeichnungsweise bei der Molekularrefraktion Exaltationen, abgekürzt als „E-Wert" mit positivem oder negativem Vorzeichen, benannt.

Bei den Verbindungen der acyclischen Reihe mit verzweigter Kette, wo diese Abweichungen regelmäßig in ein und derselben Höhe wiederkehren, wird man dieselben durch sinngemäßes Einsetzen eines Inkrements (+0,45 bzw. —0,20 Einheiten) ausschalten. Entsprechendes gilt für die Ketone gegenüber den Aldehyden, in welchem Fall man die Kettenverzweigung in der Ketongruppe in je einem besonderen Äquivalent des Keton- wie Aldehydsauerstoffs (16,98 und 17,40 Einheiten) berücksichtigt. Ähnlich liegen die Verhältnisse für die Säuren und Ester; hier treten noch besondere Erscheinungen auf, die spezifische Sonderwerte für die Ameisensäure, die Ameisensäureester sowie die Methylester gemeinhin verlangen. Sonst deckt je ein Äquivalent für den Carboxyl- und Carboxalkyl-Sauerstoff den Bedarf, bzw. eine Konstante für den doppelt gebundenen Sauerstoff in diesen Gruppen, die im Verein mit dem Wert für Alkohol- bzw. Äther-Sauerstoff einzusetzen ist.

Soweit die Atomkonstanten bisher aufgestellt worden sind, sind diese in der Zusammenstellung aufgeführt, die zudem den Bindungseinfluß der Äthylenbindung enthält:

Methylengruppe.....	CH_2	20,56
Kohlenstoff	C	25,55
Wasserstoff	H_2	— 4,99
	H	— 2,50
Einfach gebundener Sauerstoff in		
Alkoholen und Säuren	O	26,54
Äthern und Estern.....	$O^{<}$	22,97
Doppelt gebundener Sauerstoff in		
Aldehyden	O''_{A}	17,40
Ketonen	O''_{K}	16,98
Säuren und Ester.....	$O''_{carb.}$	21,50
Stickstoff in der prim. Amidogruppe.....	$N^{=H_2}$	27,70
Äthylenbindung	$\models$	— 6,17

Nach Bedarf werden diese Konstanten aus dem vorliegenden Material zu ergänzen sein.

Digitized by Google

Unter den Atomäquivalenten nimmt der Wasserstoff insoweit eine Sonderstellung ein, als seine Konstante mit dem Minuszeichen einzusetzen ist ($H_2 = -4{,}99$). Von sonstigen Konstanten, die mit einem negativen Vorzeichen zu berücksichtigen sind, kommen nur das Inkrement für die Äthylenbindung (— 6,17) in Betracht und dazu die sämtlichen Einflüsse der verschiedenen Ringbindungen.

Als Beispiel für eine acyclische Verbindung, die im Gebiet der Molekularrefraktion als „normal" zu bezeichnen wäre, sei das 3-Methylpenten-2 genannt, dessen Daten Landolt-Börnsteins Tabellen entnommen sind:

C_6H_{12} |=, M.G. 84,10 $n_D^{14,9} = 1{,}40643$, hieraus $n_D^{20} = 1{,}40373$;
$M \times n_D^{20} = 117{,}66$.

Berechnet für $(CH_2)_7 = 7 \times 20{,}56$	$= 123{,}36$
Äthylenbindung	$= -6{,}17$
Einfluß der Seitenkette	$= -0{,}45$
Berechneter Wert	$= 117{,}61$

E-Wert = Differenz des gefundenen u. berechneten Wertes = + 0,05.

Die Äquivalente der Ringbildung

In den Ringsystemen ist der Einfluß der Ringbindung auf die Höhe des Zahlenwertes für den Ausdruck $M \times n_D^{20}$ nur am Stammkörper ableitbar, da auftretende Seitenketten sich ihrerseits zum Ausdruck bringen. Da die Höhe dieses letztgenannten Einflusses nicht für alle Ringsysteme genau der gleiche ist, Cyclo-propan und -butan aber erst weit unter der Vergleichstemperatur (20°) sich kondensieren, steht einstweilen der Wert für Drei- und Vierring nur annäherungsweise fest; für die übrigen Ringsysteme besitzen wir genügend zuverlässige Konstanten:

Dreiring 3-R.	(— 5,5)	Sechsring 6-R.	— 3,35
Vierring 4-R.	(— 4,9)	Siebenring 7-R.	— 2,2
Fünfring 5-R.	— 4,25	Achtring 8-R.	— 1,1

Es bilden also diese Ringinkremente vom Dreiring zum Achtring eine stetige Reihe, und es kommt das Dreiring-Inkrement seiner Höhe nach dem Äquivalent für die Äthylenbindung (— 6,17 Einheiten) recht nahe.

Die Frage war nun: stellen die für die einzelnen Glieder einer Reihe auftretenden E-Werte unabhängige Größen dar, oder läßt sich in einfachen ziffernmäßigen Proportionen ein Zusammenhang zwischen Molekülbau und Höhe des E-Wertes für die ganzen Reihen darstellen? Daß derartige gesetzmäßige Äußerungen des Brechungsexponenten im Ausdruck $M \times n_D^{20}$

Digitized by Google

auftreten, darauf wiesen zuerst Befunde bei den Benzolkohlenwasserstoffen, von denen zunächst die Rede sein soll[1]).

Inkrement des Benzolkerns und Wirkung der Kernsubstitution

Als Bindungseinfluß des aromatischen Kerns wurden — 21,2 Einheiten am Stammkörper Benzol festgestellt, ein Wert, der sich auch späterhin bestätigte. Tritt im Toluol die erste Methylgruppe in den Kern, so bedingt dies noch keine Änderung: gefundene und berechnete Werte für den Ausdruck $M \times n_D^{20}$ stimmen innerhalb engst gezogener Fehlergrenzen überein. Weitere Methylgruppen äußern sich nach Zahl und gegenseitiger Stellung. Die nun mit positivem Vorzeichen auftretenden E-Werte stehen in einfachen gesetzmäßigen Zusammenhängen untereinander, von denen hier nur insoweit die Rede sein soll, als sie eine allgemeine Vorausberechnung der Brechungsexponenten für die Reihe der Benzolkohlenwasserstoffe erlauben.

Als maßgebend dafür, mit welchem Zusatzwert eine in den Kern eintretende Methylgruppe sich äußert, erwies sich die Reihenfolge: ortho-, meta-, para-Stellung zu schon vorhandenen Seitenketten, in der Art, daß vor dem Einfluß einer (zum eintretenden Substituenten) orthoständigen Gruppe der einer meta- oder paraständigen Gruppe verschwindet, und in gleicher Weise die Wirkung einer paraständigen Gruppe neben dem meta-Substituenten nicht zum Ausdruck gelangt[2]). Der Einfluß der vorherrschenden und hinsichtlich der Höhe des E-Wertes allein maßgebenden Stellung läßt sich hinsichtlich des optischen Effektes aus einer kurzen Zusammenstellung ersehen, wobei die aufgeführte Zahl besagt, um wieviel sich jedesmal der E-Wert erhöht:

ortho-Stellung	meta-Stellung	para-Stellung
+ 1,40	+ 0,50	+ 0,35
Di-ortho-Stellung	**Di-meta-Stellung**	
+ 2,35	+ 0,80	

Handelt es sich an Stelle der Methylgruppe um höhere Alkylreste (C_2—C_5-Gruppen), so bedingen diese einen jeweils um 0,30 Einheiten erhöhten E-Wert; erst bei längeren Ketten bringt sich ein spezieller Einfluß zur Geltung. Damit ist es ohne weiteres möglich, die Brechungsexponenten solcher Benzolkohlenwasserstoffe vorauszuberechnen; man geht entweder vom E-Wert des Toluols (E = 0) aus oder von irgendwelchem anderen Benzolkohlenwasserstoff, dessen Brechungsindex zuverlässig bekannt ist.

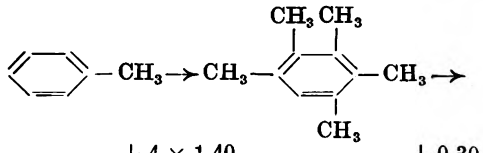
Es sei beispielsweise als Versuchskontrolle der Brechungsexponent des 1,4,5-Trimethyl-2-äthyl-benzols gesucht, und man will bei dieser

[1]) B. 53, 2053 (1920), B. 57, 1808 (1924).

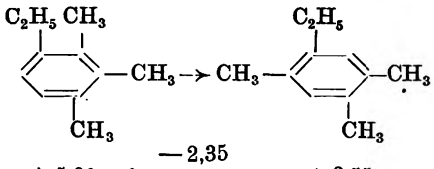
[2]) Vgl. hierzu B. 57, 1813 (1924).

Digitized by Google

Berechnung vom Toluol ausgehen. Wählt man, was das Schema verdeutlicht, als erstes Zwischenglied beispielsweise das Pentamethylbenzol, so kann man viermal je eine Methylgruppe in ortho-Stellung treten lassen (E = 0 + 4 × 1,40 = + 5,60); der Ersatz einer Methylgruppe durch eine Äthylgruppe äußert sich mit + 0,30, das Herausnehmen des Methyls in der 3-Stellung (Di-ortho-Stellung) mit 2,35 Einheiten, womit als E-Wert der gesuchten Verbindung + 3,55 erhalten wird.



Differenz: + 4 × 1,40 + 0,30
E-Wert: 0 + 5,60



Differenz: — 2,35
E-Wert: + 5,90 + 3,55

Dann ist der gesuchte Brechungsindex

$$n_D^{20} = \frac{\text{Ber. } (M \times n_D^{20}) + 3{,}55}{\text{M. G.}} = \frac{219{,}93 + 3{,}55}{148{,}13} = 1{,}5087.$$

Als berechnete Größe des molekularen Brechungskoeffizienten ist neben den Atomäquivalenten für $C_{11}H_{16}$ das Ringinkrement für den Benzolkern (— 21,2 Einheiten) eingesetzt. Im Versuch fand v. Auwers für diese Verbindung $n_D^{15\,8} = 1{,}51047$, entsprechend $n_D^{20} = 1{,}5080$, und damit ergibt sich E = + 3,45.

Diese weitgehenden, im Ausdruck des E-Wertes zahlenmäßig in einfacher Weise zu erfassenden Äußerungen des Molekülbaues ermunterten dazu, dasjenige Gebiet eingehender in Angriff zu nehmen, wo, wie bereits betont, eine neue Hilfsmethode berufen sein kann, etwas zu leisten, das Gebiet der alicyclischen Verbindungen. Hier waren außer den einfachen Zusammenhängen der Verbindungsreihen die Erscheinungen der Raumisomerie zu untersuchen, und es war ferner zuzusehen, wie sich die kondensierte Ringbildung gegenüber dem Einfluß der im kondensierten System vertretenen Einzelringe verhält. Sollte es sich erweisen, daß in bestimmten Systemen das Inkrement für das kondensierte Ringsystem nichts anderes darstellt, als die Summe der in ihm vertretenen Einzelring-Inkremente, so war damit ein Mittel an die Hand gegeben, die auf andere Weise nicht zugänglichen Konstanten für den Drei- und Vierring zu ermitteln.

Digitized by Google

Insoweit stellt das genannte Problem ein sehr weit ausgedehntes Arbeitsfeld dar, als man auf ein Material recht hohen Reinheitsgrades angewiesen ist, — ist doch der Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten wohl das schärfste, allgemeiner anwendbare Prüfungsmittel auf die Reinheit der flüssigen Verbindungen—, so daß nach eigenen Erfahrungen die Angaben der Literatur nur in vereinzelten Fällen dieser Bedingung genügen, man vielmehr auf ein eigenes, jedesmal erst zu schaffendes Material angewiesen ist. Eine Reihe von Dissertationen hat einen Teil dieser Aufgabe gelöst. Im folgenden wird die Dissertation von Günther Gorr, Königsberg 1923, sich mit den Erscheinungen des „molekularen Brechungskoeffizienten" bei den Penta- und Hexamethylen-Verbindungen und der Äußerung ihrer Raumisomerie beschäftigen. Ganz kurz sei jedoch das Ergebnis einer Arbeit (Reinhold Polenske, Dissertation Königsberg 1925) vorweggenommen, welche die gleiche Frage für das Gebiet der kondensierten Ringsysteme angeschnitten hat.

Für diese Verbindungen stellte sich eine Scheidung in zwei Gruppen heraus. Vermag das Ringsystem in zwei raumisomeren Formen aufzutreten, wie dies für das Dekahydronaphthalin zutrifft, so fällt keine der beiden Verbindungen optisch normal aus. Legt man der Berechnung als Ringäquivalent $2 \times 3{,}35$ (doppelte Sechsringbindung) zugrunde, so tritt bei der cis-Verbindung eine Exaltation mit positivem Vorzeichen

	cis-Form	trans-Form
$M \times n_{He}^{20}$	204,58	203,69
Berechnet für $C_{10}H_{18}$, 2×6-Ringbindg.	203,89	203,89
E-Wert	+ 0,69	— 0,20

(+ 0,7), bei der trans-Form eine solche mit negativem Vorzeichen (— 0,2) auf. Das Verhalten der entsprechenden Octahydro-naphthaline (cis-Dekalen E = + 0,7, trans-Dekalen E = — 0,15) stützt dieses Ergebnis bestens[1]).

Demgegenüber weist das nur in einer Form vorkommende Perhydro-Inden im Ausdruck $M \times n_H^{20}$ normale Werte auf, wenn entsprechend dem hier vorliegenden kondensierten Ringsystem mit dem Inkrement für je einen Fünf- und Sechsring gerechnet wird:

$M \times n_{He}^{20}$	182,43
Berechnet für $C_{10}H_{18}$, 5-R.- und 6-R.-Bindung . .	182,43

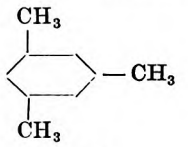
Es besteht also in der Tat Aussicht, die Ringbindungseinflüsse des Drei- und Vierrings in solchen Systemen zu studieren, welche nur in einer raumisomeren Form bestehen (S. 8).

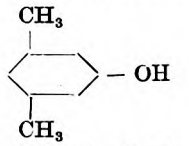
[1]) B. 57. 1639 (1824).

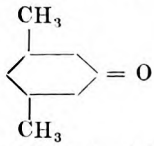
Digitized by Google

Fritz Eisenlohr und Günther Gorr:
Die Äußerung der Raumisomerie im Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten[1])

In einer früheren Arbeit über die optischen Eigentümlichkeiten der Polymethylenverbindungen im Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten $M \times n_D^{20}$ hatte sich der Erstgenannte von uns beiden auf Daten der Literatur beschränkt, von denen anzunehmen war, daß es sich um einheitliche Präparate der trans-Isomeren handelte[2]). Eine Reihe von zahlenmäßigen Beziehungen, ausgedrückt in der Höhe des E-Wertes (Differenz der gefundenen und der summierten Größen), hatte sich bei dieser Gruppe von Verbindungen feststellen lassen, die sich zum Teil an ähnliche, für die Benzolkohlenwasserstoffe nachgewiesenen Regelmäßigkeiten anschlossen. Nur war das Gebiet für die Polymethylenverbindungen umfangreicher, da sich die zahlenmäßigen Beziehung vom entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff zum zugehörigen Alkohol und Keton hinüberzogen. Mit wenigen Ausnahmen ließ das aus der Literatur gesammelte und entsprechend gesichtete Material ersehen, daß sich beispielsweise der E-Wert des Alkohols und des Ketons von dieser Größe für den gesättigten Kohlenwasserstoff recht angenähert um die Differenz von 0,35 Einheiten unterscheidet, wie im folgenden Fall der 1,3,5-Verbindung:

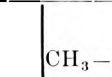
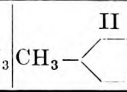
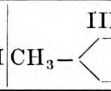






E-Wert — 1,52 — 1,18 + (— 0,35) = — 1,53 — 1,10 + (— 0,35) = — 1,45

In der Folge zeigte dann v. Auwers und Kolligs[3]), daß die erwähnte Regel nicht durchgängig zutreffen kann; sie stellten Kontrollpräparate des 1-Methyl-cyclohexanols-4 und des 1-Methyl-cyclohexanons-4 dar und verglichen deren E-Werte mit dem des para-Dimethyl-cyclohexans:

	I 	II 	III 	Differenz I—II	Differenz I—III
Alter Wert[4]) v. Auwers u. Kolligs . .	— 1,68	— 0,84	— 0,53	0,84	1,15
	—	— 0,74	— 0,55	0,94[5])	1,13[5])
Eisenlohr u. Gorr . . .	— 1,77	— 0,80	— 0,70	0,97	1,07

[1]) Diss. Königsberg 1923. [2]) B. 54, 299 (1921). [3]) B. 55, 21 (1922).
[4]) v. Auwers, A. 420,98 (1920).
[5]) Differenz gegenüber dem für den Kohlenwasserstoff als alter Wert aufgeführten Größe.

Digitized by Google

Auch unsere daraufhin aufgenommene experimentelle Untersuchung bestätigte die Richtigkeit des von v. Auwers und Kolligs erhobenen Einwandes (vgl. Tabelle), und damit erhob sich die Notwendigkeit, die früher für die Reihe der Polymethylenverbindungen an der Hand des in der Literatur vorhandenen Materials aufgefundenen bzw. vermuteten Zusammenhänge der E-Werte an einem eigenen möglichst einwandfreien Material nachzuprüfen. Gleichzeitig war zu untersuchen, wie sich diese Verhältnisse der E-Werte in den beiden raumisomeren Reihen gestalten, und welches Bild sich für den Vergleich der zusammengehörigen E-Werte der cis- und trans-Formen ergibt.

Die seinerzeit von v. Auwers ausgesprochene Vermutung, daß die Willstättersche Methode der Hydrierung mit Platinmohr in Eisessiglösung sehr vorwiegend zu den cis-Formen, die Hydrierung mit Nickel nach Sabatier zu den trans-Isomeren führt, hat sich mehr und mehr bewahrheitet. Ebenso ermöglicht die Schroetersche Methode der Nickelhydrierung im Rührautoklaven wenigstens in sehr vielen Fällen die Gewinnung der reinen oder so gut wie reinen trans-Form. Diese Möglichkeit, ausgehend von den aromatischen Verbindungen, zu den verschiedenen raumisomeren Formen zu gelangen, ist inzwischen durch mehrere Arbeiten von Skita und seinen Mitarbeitern bedeutend erweitert worden.

Für unsere Präparate haben wir die Willstättersche Hydrierungsmethode sowie die von Sabatier in erster Linie benutzt. Dabei haben wir die Methode der Platinhydrierung dahin abgeändert, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur in einer geschüttelten Sektflasche unter dem Druck von drei Atmosphären Wasserstoff vorgenommen wurde. In der Regel wurden auf 10 Teile Substanz 100 Teile Eisessig und 1 Teil Platinmohr angewendet. Während wir nach der ursprünglichen Willstätterschen Methode beispielsweise bei diesem Verhältnis für die Kresole nur eine mittlere stündliche Aufnahme von 50 ccm Wasserstoff erzielten, waren nach dem abgeänderten Verfahren 10 g Kresol nach 6- bis 8-stündigem Schütteln völlig hydriert. Ein Aktivieren des Platinmohrs durch Sauerstoff oder Luft erübrigte sich bei dieser Arbeitsweise.

Ein Teil unserer Präparate wurde uns dank dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Schrauth in der Versuchsabteilung der Tetralingesellschaft unter Verwendung des Rührautoklaven mit Nickel hydriert, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten!

Nachdem in einem Vortrag erstmals auf das konstante Verhältnis der E-Werte für die trans-Formen entsprechender Verbindungen hingewiesen worden war, kontrollierten Skita und Schneck[1])

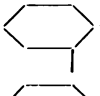
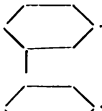
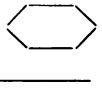
[1]) B. 55, 144 (1922).

Digitized by Google

ihre cis- und trans-Präparate der Dimethylcyclohexane in dieser Art: sie fanden in der ortho-, meta- und para-Reihe für den Quotienten $\frac{E_{cis}}{E_{trans}}$ den konstanten Wert 0,87 und fügten die weitere Beobachtung hinzu, daß sich die Differenzen der E-Werte von cis- und trans-Form für diese drei Reihen wie 1 : 2 : 3 verhalten.

Nun wurde in der vorliegenden Arbeit zunächst das Äquivalent für die homocyclische Sechsringbindung zu — 3,35 Einheiten revidiert (frühere abgerundete Angabe — 3,40 Einheiten), und es ist dementsprechend dieser Wert hier einzusetzen; zum anderen führt die genaue Berechnung der summierten Atomwerte zu einer etwas anderen „theoretischen" Zahl, als sie Skita und Schneck verwandten[1]). Auf diese Berechnungsunterschiede für die sogenannten „theoretischen" Werte mußte einmal hingewiesen werden.

An Stelle der von Skita und Schneck angegebenen E-Werte (I) sind also für die herangezogenen Beziehungen etwas andere Größen einzusetzen (II):

	I		II	
	E-Wert	$\frac{E_{cis}}{E_{trans}}$	E-Wert	$\frac{E_{cis}}{E_{trans}}$
 cis-	— 0,53	— 0,87	— 0,66	0,90
trans-	— 0,61		— 0,73	
 cis-	— 1,09	— 0,87	— 1,22	0,89
trans-	— 1,25		— 1,37	
 cis-	— 1,44	— 0,87	— 1,57	0,88
trans-	— 1,67		— 1,79	

[1]) Zur Berechnung der theoretischen Werte ist es unzweifelhaft richtig, von dem am besten begründeten Wert, der Differenz CH_2 der homologen Reihen ($CH_2 = 20{,}56$) auszugehen. Ferner ist der ursprüngliche Wert $H_2 = 4{,}99$ (vgl. B. 53, 1750 [1920]) einzusetzen (I). Summiert man die Werte in der Art wie Skita und Schneck dies getan haben, so ergibt sich für jedes Wasserstoffatom ein Wenigerbetrag von 0,005 Einheiten (II).

Berechnet für Dimethyl-cyclohexan = C_8H_{16} 6-Ringbindung:

I. $(CH_2)_8 = 8 \times 20{,}56$	= 164,48
6-Ringbindung	= — 3,35
Berechneter Wert	= 161,13

II. $C_8 = 8 \times 25{,}55$	= 204,40
$H_{16} = 16 \times -2{,}50$	= —40,00
6-Ringbindung	= — 3,35
Berechneter Wert	= 161,05

Als Atomgewicht sind die Größen zu benutzen, die seinerzeit bei der Ableitung der Äquivalente dienten (vgl. die Tabelle der Multipla der Atomgewichte im Refraktometr. Hilfsbuch S. 127).

Digitized by Google

Die geänderten Werte beeinflussen die Konstanz des Verhältnisses (0,89) nicht, und ebenso bleibt auch das von Skita und Schneck festgestellte Verhältnis der Differenzen in ortho- (I), para- (II) und meta-Reihe (III) für die revidierten Zahlen bestehen:

Skita und Schneck: I: II: III = 0,08 : 0,16 : 0,23 = 1 : 2 : 3

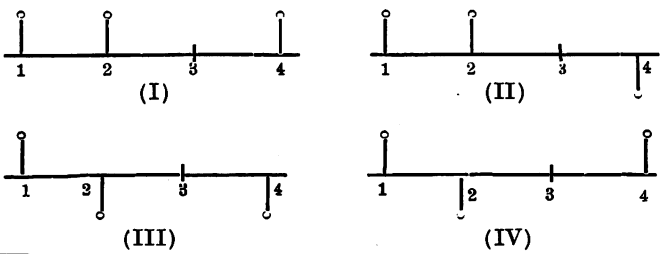
Berichtigte Werte: I: II: III = 0,07 : 0,15 : 0,22 = 1 : 2 : 3

Wie früher bereits ausgeführt wurde, geben solche Konstanten — und dasselbe gilt für die multiplen Verhältniszahlen (Skita und Schneck) — ein Mittel an die Hand, um die Zuverlässigkeit der einzelnen Bestimmungen im Rahmen der ganzen Reihen zu kontrollieren, von welchem Hilfsmittel zum Beispiel bei den cis- und trans-Trimethylcyclohexanen ein ausgiebiger Gebrauch gemacht werden konnte (S. 19).

Während nun von uns nur die Form dichtester Packung des Moleküls (ausgesprochene cis-Form) und die der losesten Lagerung des Moleküls ausgesprochene trans-Form) in Betracht gezogen wurde, erhebt sich für die Polymethylenverbindungen mit mehr als zwei an der Raumverteilung mitsprechender Substituenten die Notwendigkeit, mit Skita[1]) die Darstellungsmöglichkeit der anderen noch denkbaren raumisomeren Formen in Betracht zu ziehen und die Äußerung ihres Molekülbaues im Ausdruck $M \times n_D^{20}$ ins Auge zu fassen.

Ausgehend vom cis-1-oxy-cis-2,4,5-trimethyl-cyclohexan hatten Skita und Schneck[2]) durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd eine Hexenverbindung erhalten, die sie als 1,2,4-Trimethyl-cyclohexen-(4,5) ansprechen. In saurer Lösung hydriert, ergibt sie dieselbe Cyclohexanverbindung, die man als cis-1,2,4-Trimethyl-cyclohexan durch Platinhydrierung des Pseudokumols in saurer Lösung erhält. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol ein anderer Kohlenwasserstoff, den Skita und Schneck als 1,2,4-Trimethyl-cyclohexan ansprechen, und der von dem Produkt der Nickelhydrierung nach Sabatier verschieden ist.

Damit wären von den vier denkbaren raumisomeren Formen des 1,2,4-Trimethyl-cyclohexans



[1]) B. 53, 1792 (1920). A. 427, 255 (1922).

[2]) B. 55, 144 (1921).

Digitized by Google

die Raumisomeren I (dichteste Packung, Sdp. 146°), II (ziemlich dichte Packung, Sdp. 142°) und IV[1]) (lockerste Packung, Sdp. 140°) bekannt, und es erhebt sich für uns die Frage, ob sich dieser Aufbau der drei Formen auch optisch sinngemäß äußert, und ob sich die Skita-Schneckschen Anschauungen durch die Daten unserer Präparate belegen lassen. Es geben diese Autoren mit der dichteren oder weniger dichten Lagerung der Methylgruppen folgende stetig herabsinkende Daten für Siedepunkt, Dichte und Brechungsexponent an, welch letzteren wir im Ausdruck $M \times n_D^{20}$ und im E-Wert verwerten:

	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	gef.	ber.	E-Wert
I.....	146°	0,790	1,43314	180,78	181,69	— 0,91
II.....	142°	0,786	1,43209	180,65	181,69	— 1,04
VI.....	140°	0,774	1,42916	180,23	181,69	— 1,41

Auf Grund der Seite 19 entwickelten zahlenmäßigen Beziehungen der E-Werte für unsere Präparate der cis- und trans-Trimethyl-cyclohexane (vic., asym. und sym. Form) glauben wir unser cis- und trans-Hexahydro-pseudokumol als einwandfrei ansprechen zu dürfen:

	Siedepunkt	d_4^{20}	n_{He}^{20}	gef. $M \times n_{He}^{20}$	ber.	
cis-Form.....	141,5° (760″)	0,7850	1,43341	180,81	181,69	— 0,88
trans-Form	38,5°					
	138,5 –139,5° (750″)	0,7813	1,43121	180,53	181,69	— 1,16

Wohl stimmt aber der E-Wert unseres cis-Präparates (— 0,88) mit dem unter I genanntenWert (0,91, Präp. v. Skita und Schneck)[2]) bestens überein; aber der E-Wert unseres trans-Hexahydro-pseudokumols E = — 1,16) entfernt sich recht weit von der angegebenen Größe für das Präparat IV (v. Auwers, E = — 1,41)[3]). Die Möglichkeit, daß unser Präparat, ebenso wie das Eykmansche ($d_4^{20} = 0{,}7813$, $n_{He}^{20} = 1{,}43121$) die raumisomere Form III darstellt, scheidet — so gut Dichte und Brechungsexponent in die Reihe passen würden —, deshalb aus, weil unser Präparat sich in Beziehung zur trans-Form des hydrierten Mesitylens setzen läßt. Und für diese Verbindung ist außer der cis-Form nur ein einziges Raumisomeres denkbar. Für die Reihe der trimethylierten Cyclohexane ergibt sich nämlich folgender, dies belegender Zusammenhang (vgl. S. 19), wobei jeweils in der cis- wie in der trans-Reihe die gleichen Werte für diesen Quotienten auftreten:

$$\frac{E_{vic}}{E_{asym}} = 0{,}35; \quad \frac{E_{sym}}{E_{vic}} = 0{,}51; \quad \frac{E_{asym}}{E_{sym}} = 0{,}68.$$

Dies bedeutet: da sich die cis-Isomeren entsprechen, muß es sich bei allen drei Verbindungen auch um die entsprechende trans-Formen handeln.

---

[1]) Präparat von v. Auwers, A. 420, 92 (1920).

[2]) B. 55, 155 (1922).

[3]) A. 420, 92 (1920).

Digitized by Google

Somi muß auch bei unserem nickelhydrierten Präparat des 1,2,4-Trimethyl-cyclohexans die ausgesprochene trans-Form vorliegen. Damit werden die Unterschiede der E-Werte für die extremen raumisomeren Formen I und IV recht gering (Differenz 0,28 Einheiten), und es erscheint recht fraglich, ob sich auch eine Form des Baues II oder III im Ausdruck $M \times n_D^{20}$ noch zu erkennen gibt. Jedenfalls meinen wir, uns bei der Betrachtung der raumisomeren Formen bis auf weiteres auf die extremen cis- und trans-Formen beschränken zu sollen.

Die Ringbindung im Fünf- und Sechsring und der Einfluß der Substitution

Zunächst wurde das Äquivalent für die Ringbindung im Fünf- und Sechsring kontrolliert und festgestellt, wie sich Substitution durch eine kürzere oder längere Kette äußert. Auch hier zeigte sich ein Anklang an die für den Benzolkern beobachteten Eigentümlichkeiten: wieder nimmt die Methylgruppe gegenüber Äthyl, Propyl usf. eine Sonderstellung ein, die im Sechsring bedeutend, im Fünfring nur untergeordnet zum Ausdruck kommt. Und ebenso wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen läßt hier die Verzweigung der Seitenkette gegenüber den offenkettenförmigen Verbindungen keinen Einfluß erkennen.

Setzt man, wie unsere Versuche dies für richtig fanden, für die Bindung im Cyclopentanring — 4,25 Einheiten, für die des Cyclohexanringes — 3,35 Einheiten ein, so berechnet sich aus unseren Versuchsdaten als E-Wert für:

— 0,01	— 0,57	— 0,51	— 0,56	— 0,48	— 0,47
— 0,01	— 0,71	— 0,51	— 0,57	— 0,51	— 0,56

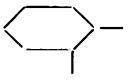
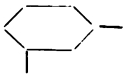
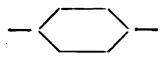
demnach als Mittel für R = Äthyl bis Isobutyl am Fünfring E = 0,50, für den Sechsring E = 0,54 Einheiten.

Dimethyl-cyclohexane, Methyl-cyclohexanole und Methyl-cyclohexanone

Bei den Dimethyl-cyclohexanen konnten wir die Werte von Skita und Schneck für die raumisomeren Formen innerhalb enger Grenzen bestätigen, und das gleiche gilt für den Quotienten $\frac{E_{cis}}{E_{trans}}$. Es sind in der Zusammenstellung unsere eigene Untersuchungsdaten (vgl. hierzu S. 12) mit I, die von Skita und Schneck mit II bezeichnet:

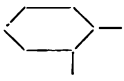
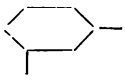
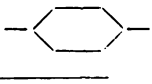
Digitized by Google

E-Werte der Dimethyl-cyclohexane

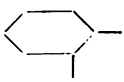
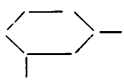
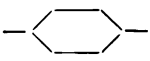
		cis-Form	trans-Form	$\frac{E_{cis}}{E_{trans}}$	im Mittel
	I	— 0,72	— 0,79	0,91	
	II	— 0,66	— 0,73	0,90	0,90 (I)
	I	— 1,23	— 1,37	0,90	
	II	— 1,22	— 1,37	0,89	0,89 (II)
	I	— 1,60	— 1,77	0,90	
	II	— 1,57	— 1,79	0,87	

Dagegen führt unsere Übersicht der Methyl-cyclohexanole und -hexanone nur unsere Beobachtungen auf, da die von Skita hergestellten Alkohole sich zum Teil beträchtlich von unseren Präparaten unterscheiden[1]):

E-Werte der Methyl-cyclohexanole

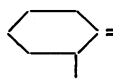
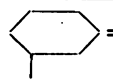
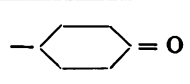
	cis-Form	trans-Form	$\frac{E_{cis}}{E_{trans}}$	im Mittel
	— 0,24	— 0,32	0,75	
	— 0,41	— 0,58	0,71	0,73
	— 0,58	— 0,80	0,73	

[1]) Von den Hexahydro-kresolen Skitas (A. 431, 1 [1923]) können unsere Daten nur die Werte des cis-ortho- und des cis-para-Methyl-cyclohexanols bestätigen. Vor allem fallen die meta-Derivate gänzlich aus der Reihe, bei denen sich für die cis-Form der kleinere E-Wert berechnet, und deren E-Werte sich auch nicht in die der ortho- und para-Verbindungen einfügen:

	cis-Form	trans-Form	$\frac{E_{cis}}{E_{trans}}$
	— 0,24	— 0,62	0,39
	— 1,08	— 0,73	1,48
	— 0,59	— 0,66	0,90

Digitized by Google

E-Werte der Methyl-cyclohexanone

			
Einzelwerte	— 0,27, — 0,28	— 0,52, — 0,53 — 0,51	— 0,73, — 0,70 — 0,65
Mittel	— 0,28	— 0,52	— 0,70

Ersichtlich fallen die Mittelwerte für die cis- und trans-Methylcyclohexanole jeweils mit den E-Werten für die zugehörigen Ketone zusammen:

	E-Werte der ortho-Reihe	meta-Reihe	para-Reihe
Mittel von cis- und trans-Cyclohexanol	— 0,28	— 0,50	— 0,69
Keton	— 0,28	— 0,52	— 0,70

Geht man nun mittels dieses neuen Materials daran, den früher ausgesprochenen und bereits S. 10 erwähnten zahlenmäßigen Zusammenhang der E-Werte von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Ketonen dieser Reihe an der Hand der in den Tabellen zusammengestellten E-Werte nachzuprüfen, so ergibt sich, wie schon erwähnt, entsprechend den Darlegungen von v. Auwers und Kolligs die Notwendigkeit, diese Gesetzmäßigkeiten einzuschränken. Zumal wenn jetzt deren Anwendung auf beide raumisomere Reihen ausgedehnt werden soll.

Betrachtet man einmal die Differenzen der E-Werte für para- und ortho-Verbindung, so sieht man, daß diese Differenz für eine jede Reihe mit einem besonderen Wert in Erscheinung tritt. Die früher ausgesprochene Regel ($E_p - E_o = 0{,}5 \times$ Zahl der Methylgruppen), die sich durchweg bei den Benzolkohlenwasserstoffen bewährt hatte, erweist sich nur als ein Sonderfall der trans-Reihe des Kohlenwasserstoffs. Dagegen trifft durchgängig die zweite, ebenfalls bei den Benzolkohlenwasserstoffen zuerst festgestellte Regelmäßigkeit zu: es ist der Quotient $E_m : E_p = 0{,}75$ (angenähert):

	Kohlenwasserstoff cis-	trans-	Alkohol cis-	trans-	Keton
Differenz der (E_p—E_o)-Werte	—0,85	—0,98	—0,24	—0,48	—0,45
Verhältnis ($E_m : E_p$)-Werte	0,78	0,78	0,71	0,73	0,75

Digitized by Google

Vergleicht man anderseits die E-Werte des entsprechenden Kohlenwasserstoffes und Alkohols, so findet man wieder in einer jeden Reihe typische Differenzen, die nur jeweils für die zusammengehörigen cis- und trans-Formen gleich ausfallen:

	ortho-		meta-		para-	
	cis-	trans-	cis-	trans-	cis-	trans-
Dimethyl-cyclohexan	— 0,72	— 0,79	— 1,23	— 1,37	— 1,60	— 1,77
Methyl-cyclohexanol	— 0,24	— 0,32	— 0,41	— 0,58	— 0,58	— 0,80
Differenz (II—I)	0,48	0,47	0,82	0,79	1,02	0,97

Will man nun diesen Vergleich statt auf die Alkohole auf die Ketone ausdehnen, so fällt in diesem Falle entsprechend dem oben Gesagten das Mittel der zusammengehörigen Differenzen gleich den eben aufgeführten Größen aus:

	ortho-		meta-		para-	
	cis-	trans-	cis-	trans-	cis-	trans-
Dimethyl-cyclohexan	— 0,72	— 0,79	— 1,23	— 1,73	— 1,60	— 1,77
Methyl-cyclohexanon	— 0,28		— 0,52		— 0,70	
Differenzen (II—I)	0,44	0,51	0,71	0,85	0,88	1,07
Mittelwerte derselben	0,48		0,78		0,98	

Es haben sich somit solche Zusammenhänge, die in Quotienten der E-Werte ihren Ausdruck finden, allgemein bestätigen lassen. Dagegen sind die Regelmäßigkeiten, die in Differenzen der E-Werte auftreten, dahin einzuschränken, daß sie nur jeweils für eine spezielle Reihe gelten.

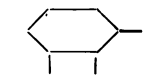
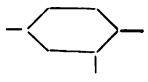
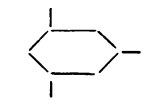
Betrachtet man die cis- und trans-Reihe jede für sich, so findet man, daß die E-Werte der Kohlenwasserstoffe zu denen der Alkohole im ersteren Falle angenähert im Verhältnis 3 : 1, im letzteren etwa im Verhältnis 2,5 : 1 stehen:

	cis-Reihe			trans-Reihe		
	ortho-	meta-	para-	ortho-	meta-	para-
Verhältnisse der E-Werte für Kohlenwasserstoff und Alkohol	3,0 : 1	3,0 : 1	3,3 : 1	2,6 : 1	2,4 : 1	2,2 : 1
angenähertes Mittel	3 : 1			2,5 : 1		

Digitized by Google

Trimethyl-cyclohexane

Das Verhältnis der E-Werte unserer drei Reihen von cis- und trans-Kohlenwasserstoffen (Hexahydro-hemellitol, -pseudokumol und -mesitylen) ergab den Wert $\frac{E_{cis}}{E_{trans}}$ im Mittel zu 0,77 Einheiten:

	cis-	trans-	$E_{cis} : E_{trans}$
	— 0,45	— 0,58	0,78
	— 0,88	— 1,16	0,76
	— 1,30	— 1,67	0,78

Anderseits ist auch das jeweilige Verhältnis der drei Verbindungen in der cis- wie in der trans-Reihe das gleiche, wie S. 14 bereits erwähnt wurde:

	cis-Reihe	trans-Reihe
$E_{vic} : E_{sym}$	0,35	0,35
$E_{vic} : E_{asym}$	0,51	0,50
$E_{asym} : E_{sym}$	0,68	0,69

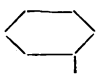
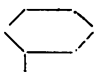
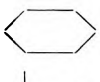
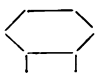
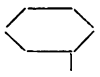
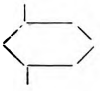
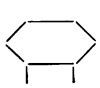
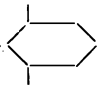
Dagegen versagt wieder jene Regel, die analog den Verhältnissen bei den Benzolkohlenwasserstoffen eine konstante Differenz für die para- und ortho-Verbindungen aufstellen wollte und entsprechend hier die Größe $3 \times 0,5 = 1,5$ einzusetzen hätte:

	cis-Reihe	trans-Reihe
$E_{sym} - E_{vic}$	0,85	1,09

Tetramethyl-cyclohexane

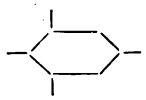
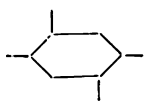
Von den tetramethylierten Cyclohexanen gelangte einstweilen nur die asymmetrische und die symmetrische Form zur Untersuchung. Hier weisen die E-Werte erstmals positive Vorzeichen auf; zu diesen positiven Werten steigen die Depressionen der Dimethyl-cyclohexane über die Werte der Trimethyl-cyclohexane allmählich an:

Digitized by Google

vic Form	cis-	trans-	asym. Form	cis-	trans-	sym. Form	cis-	trans-
	−0,72	−0,79		−1,23	−1,37		−1,60	−1,77
	−0,45	−0,58		−0,88	−1,16		−1,30	−1,67
	−	−		+0,77	+0,51		+0,50	+0,21

Je näher die Seitenketten und je enger die Lagerung, um so mehr nähert sich die Depression dem Nullwert, und steigt dann die Exaltation über diesen hinaus. Zeigte bei den Dimethyl- und Trimethyl-cyclohexanen die trans-Form den höheren Zahlenwert mit negativem Vorzeichen, so tut dies nun der positive Wert der cis-Form. Dementsprechend sind nun in die Proportionen die reziproken Quotienten einzusetzen, ganz entsprechend den Verhältnissen bei den positiven E-Werten der Benzolkohlenwasserstoffe[1]).

Wieder wird — analog den Verhältnissen bei den Trimethyl-cyclohexanen — vorauszusetzen sein, daß die Willstättersche Platinmethode zu den ausgesprochenen cis-Formen und entsprechend die Nickelhydrierung nach Sabatier zu den ausgesprochenen trans-Formen führt. Indessen zeigt sich, daß der Quotient für die beiden untersuchten Paare von Verbindungen (Hexahydro-isodurol und -durol) nicht identisch ausfällt:

	cis-Form	trans-Form	$E_{trans} : E_{cis}$
	+0,77	+0,51	0,66
	+0,50	+0,21	0,42

Diese Inkonstanz deutet darauf hin, daß zum mindesten eine unserer vier Verbindungen nicht einheitlich war. Als solche sehen wir aus folgendem Grunde das trans-Hexahydro-durol an.

[1]) B. 53, 2053 (1920).

Digitized by Google

Das Verhältnis $E_{cis} : E_{trans}$ betrug für die Reihe der Dimethyl-cyclohexane 0,90, für die der Trimethyl-cyclohexane 0,77; macht man nun die naheliegende Annahme, daß diese Verhältniszahl sich für die Tetramethyl-cyclohexane in gleicher Weise wie bisher ändert, und setzt man entsprechend die Proportion an

$$\frac{0{,}77}{0{,}90} = \frac{x}{0{,}77},$$

so findet man als diese gesuchte Größe x die Verhältniszahl 0,66, das ist eben der Wert, der sich für das Verhältnis $E_{cis} : E_{trans}$ aus den Untersuchungsdaten der Hexahydro-isodurole errechnete. Legt man dann diese Verhältniszahl der Nachprüfung des E-Wertes für das trans-Hexahydro-durol zugrunde, so ergibt sich $0{,}50 \times 0{,}66 = 0{,}33$ als der gesuchte E-Wert. Die Nachprüfung dieses Wertes ermöglicht sich in der Art, wie die Kontrolle der E-Werte der Trimethyl-cyclohexane vorgenommen wurde:

	cis-Reihe	trans-Reihe
$\frac{E_{sym}}{E_{asym}}$	$\frac{0{,}50}{0{,}77} = 0{,}65$	$\frac{0{,}33}{0{,}51} = 0{,}65$

Es fällt dann in der Tat der Quotient aus den E-Werten für die symmetrische und asymmetrische Form in beiden raumisomeren Reihen identisch aus.

Die Nachprüfung dieses interpolierten Wertes ebenso wie die Untersuchung der raumisomeren Formen des Hexahydro-prehnitols ist in Angriff genommen[1]).

* * *

Ein großer Teil der zu der vorliegenden Arbeit nötigen Mittel wurde aus einer Zuwendung der van t'Hoff-Stiftung bestritten. Für diese uns zuteil gewordene Unterstützung sagen wir unseren besten Dank!

[1]) Anmerkung während der Korrektur: In der Tat zeigte ein eben erhaltenes Präparat von trans-Hexahydro-durol für seine Fraktion 169—170° (165″) $n_{He}^{20,5} = 1{,}44504$, entspr. $n_{He}^{20} = 1{,}44527$ und damit den Wert für $M \times n_{He}^{20} = 202{,}57$, ber. 202,25 entspr. dem E-Wert + 0,32.

Digitized by Google

Experimenteller Teil

I. Cyclopentanreihe

Als Ausgangsmaterial für die Präparate dieser Reihe diente ein Cyclopentanon, das nach dem Verfahren der Elberfelder Farbenfabriken[1]) durch Erhitzen von Adipinsäure bei Gegenwart von Bariumhydroxyd gewonnen wurde. Die Adipinsäure verdanken wir der Freundlichkeit der Tetralin-Gesellschaft.

1. Cyclopentan. C_5H_{10}. M.G. 70,08.

Durch Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr auf die ätherische Lösung des Ketons entstand das Cyclopentanol[2]) in 90% Ausbeute (Sdp. 735″ = 139°). Die Wasserabspaltung mittels Phosphorpentoxyd führte zum Cyclopenten (Sdp. 760″ = 45°), das unter Vermittlung von Platinmohr zum Cyclopentan hydriert wurde.

Sdp. 756″ = 50,0°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7510$; $n_\alpha^{20} = 1{,}40383$; $n_{He}^{20} = 1{,}40609$; $n_\beta^{20} = 1{,}41126$; $n_\gamma^{20} = 1{,}41536$.

$M \times n_{He}^{20} = 98{,}54$				$M \times n_{He}^{20} = 98{,}54$
Ber. f. $C_5H_{10} = 102{,}80$				Ber. f. C_5H_{10}, 5-Ringbindung = 98,55
5-Ringbindung = − 4,26				E-Wert = − 0,01
	M_α	M_{He}	M_β-M_α	M_γ-M_α
Gef.	22,81	22,93	0,37	0,58
Ber. f. C_5H_{10}	22,99	23,09	0,35	0,57
EM	− 0,18	− 0,16	+ 0,02	+ 0,01
EΣ	− 0,25	− 0,23	+ 5%	+ 2%

Eykman[3]) gibt folgende Daten an:

$d_4^{14,7\,vac} = 0{,}7500$; $n_\alpha^{14,7} = 1{,}40770$, $n_{He}^{14,7} = 1{,}40981$; $n_\beta^{14,7} = 1{,}41481$; $n_\gamma^{14,7} = 1{,}41891$. Hieraus $n_{He}^{20} = 1{,}4074$.

Weiter[4]): $d_4^{20,1\,vac} = 0{,}7543$; $n_\alpha^{20,1} = 1{,}40464$; $n_\beta^{20,1} = 1{,}41173$; $n_\gamma^{20,1} = 1{,}42589$.

Ferner, fanden Wislicenus u. Hentzschel[5]) $d_4^{20,5} = 0{,}7506$; $n_D^{20,5} = 1{,}4039$; entspr. $n_D^{20} = 1{,}4042$.

2. Methyl-cyclopentan. C_6H_{12}. M.G. 84,10.

Das durch Einwirkung von Magnesium und Jodmethyl auf Cyclopentanon entstandene 1-Methyl-cyclopentanol-1 (Sdp. 30″ = 53—54°) wurde

[1]) D.R.P. 256022. Frdl. Bd. 11, 49.
[2]) Vavon, C. 1912, II 1275.
[3]) Naturkundige Verhandelingen Haarlem [3], 8, 505 (1919).
[4]) Ch. Weekblad, 3, 687 (1906).
[5]) A. 275, 327 (1893).

Digitized by Google

ebenso wie die nachfolgend beschriebenen höheren Homologen in absoluter ätherischer Lösung (3—4faches Volumen) durch 4—5stündiges Erhitzen mit der 3—4fachen Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd in das entsprechende Cyclopenten verwandelt, und dieses wurde durch Einwirkung von Platinmohr und Wasserstoff in die Cyclopentanverbindung überführt.

Sdp. 755″ = 70,0—70,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7459$; $n_\alpha^{20} = 1{,}40750$; $n_{He}^{20} = 1{,}40947$; $n_\beta^{20} = 1{,}41465$; $n_\gamma^{20} = 1{,}41868$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 118,54
Ber. f. C_6H_{12}, 5-Ringbdg.	= 119,11
E-Wert	= − 0,57

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef...	27,79	27,90	0,42	0,67
Ber...	27,59	27,71	0,42	0,68
EM...	+ 0,20	+ 0,19	+ 0	− 0,01
EΣ...	+ 0,24	+ 0,23	± 0%	− 2%

Für das Methyl-cyclopentan geben Zelinsky u. Moser[1]) an: Sdp. 743″ = 71°, $d_4^{19,5} = 0{,}7488$; $n_D^{19,5} = 1{,}4096$; Zelinsky[2]): Sdp. 742″ = 71,5—72,5°, $d_4^{21} = 0{,}7501$; $n_D^{18} = 1{,}4105$ und Kishner[3]): Sdp. 752″ = 72—73°; $d_4^{20} = 0{,}7489$; $n_D^{20} = 1{,}4101$ an.

3. Äthyl-cyclopentan. C_7H_{14}. M.G. 98,11.

Das Zwischenprodukt, das Äthyl-cyclopentanol zeigte den Siedepunkt 65—67° (20″), die Cyclopentenverbindung den Siedepunkt 110 bis 112° (754″).

Äthyl-cyclopentan: Sdp. 756″ = 100,5—101,0°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7610$; $n_\alpha^{20} = 1{,}41612$, $n_{He}^{20} = 1{,}41840$, $n_\beta^{20} = 1{,}42332$, $n_\gamma^{20} = 1{,}42798$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 139,16
Ber. f. C_7H_{14}, 5-Ringbldg.	= 139,67
E-Wert	= − 0,51

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef...	32,36	32,52	0,50	0,80
Ber...	32,18	32,33	0,49	0,80
EM ..	+ 0,18	+ 0,19	+ 0,01	± 0
EΣ ..	+ 0,18	+ 0,19	+ 2%	± 0%

4. Propyl-cyclopentan. C_8H_{16}. M.G. 112,13.

Von den Zwischenprodukten siedete das Propyl-cyclopentanol bei 75—76° (20″), das entsprechende Cyclopenten[4]) bei 131—133° (760″). Das Propyl-cyclopentan zeigte folgende Daten:

Sdp. 754″ = 129,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7718$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42285$; $n_{He}^{20} = 1{,}42470$, $n_\beta^{20} = 1{,}43040$; $n_\gamma^{20} = 1{,}43474$.

---

[1]) B. 35, 2686 (902).

[2]) B. 30, 288 (898).

[3]) J. pr. [2], B. 56, 364 (1897).

[4]) Für diese Verbindung wurde gefunden: $d_4^{20\,vac} = 0{,}8062$, $n_{He}^{20} = 1{,}45047$, $M \times n_{He}^{20} = 159{,}72$, ber. 159,05, E-Wert = + 0,67.

Digitized by Google

$M \times n_{He}^{20}$	= 159,77
Ber. f. C_8H_{16}, 5-Ringbdg.	= 160,23
E-Wert	= − 0,46

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. . .	36,99	37,14	0,57	0,90
Ber. . .	36,78	36,94	0,56	0,91
EM . .	+ 0,21	+ 0,20	+ 0,01	− 0,01
EΣ . . .	+ 0,18	+ 0,18	+ 2 %	− 1 %

5. Isopropyl-cyclopentan. C_8H_{16}. M.G. 112,13.

Von den Zwischenprodukten siedete das Isopropyl-cyclopentanol bei 76,0—76,5° (20″), das Isopropyl-cyclopenten bei 133—135° (755″). Die Daten der gesättigten Verbindung ergaben sich zu:

Sdp. 754″ = 128 — 129°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7717$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42255$; $n_{He}^{20} = 1{,}42470$; $n_\beta^{20} = 1{,}43010$; $n_\gamma^{20} = 1{,}43454$

$M \times n_{He}^{20}$	= 159,75
Ber. f. C_8H_{16}, 5-Ringbdg.	= 160,23
E-Wert	= − 0,48

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. .	36,97	37,13	0,57	0,91
Ber. . .	36,78	36,94	0,56	0,91
EM . .	+ 0,19	+ 0,19	+ 0,01	± 0
EΣ . . .	+ 0,17	+ 0,17	+ 2 %	± 0 %

6. Isobutyl-cyclopentan. C_9H_{18}. M.G. 126,14.

Die Zwischenprodukte, das Isobutyl-cyclopentanol und das entsprechenden Cyclopenten[1]), siedeten bei 87—88° (20″) bzw. 152—154° (758″). Für die gesättigte Verbindung wurden folgende Konstanten festgestellt:

Sdp. 756″ = 148—149°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7795$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42738$; $n_{He}^{20} = 1{,}42950$; $n_\beta^{20} = 1{,}43516$; $n_\gamma^{20} = 1{,}43980$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 180,32
Ber. f. C_9H_{18}, 5-Ringbdg.	= 180,79
E-Wert	= − 0,47

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. . .	41,58	41,76	0,66	1,05
Ber. . .	41,38	41,56	0,64	1,03
EM . .	+ 0,20	+ 0,20	+ 0,02	+ 0,02
EΣ . .	+ 0,16	+ 0,16	+ 3%	+ 2%

II. Cyclohexan und Monoalkyl-cyclohexane.

7. Cyclohexan. C_6H_{12}. M.G. 84,10.

a) Kahlbaumsches Benzol[2]) für Molekulargewichtsbestimmungen vom Sdp. 756″ = 80,0° wurde mit Platinmohr und Wasserstoff in Eisessiglösung hydriert:

Sdp. 750″ = 80,3°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7783$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42476$; $n_{He}^{20} = 1{,}42680$; $n_\beta^{20} = 1{,}43229$; $n_\gamma^{20} = 1{,}43668$.

[1]) Für dies Präparat wurden die Daten festgestellt: $d_4^{20\,vac} = 0{,}8203$, $n_{He}^{20} = 1{,}46046$, $M \times n_{He}^{20} = 181{,}29$, ber. 179,61, E-Wert = + 1,68.

[2]) Dies Benzol zeigte den Brechungsindex $n_{He}^{20} = 1{,}50247$, entspr. $M \times n_{He}^{20} = 117{,}20$, ber. 117,13, E-Wert = + 0,07.

Digitized by Google

$M \times n_{He}^{20}$	= 119,99	$M \times n_{He}^{20}$		= 119,99
Ber. f. C_6H_{12},	= 123,36	Ber. f. C_6H_{12}, 6-Ringbdg.		120,00
6-Ringbindung	= − 3,37	E-Wert		= − 0,01

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	27,62	27,73	0,42	0,67
Ber.	27,59	27,71	0,42	0,68
EM	+ 0,03	+ 0,02	± 0	− 0,01
EΣ	+ 0,04	+ 0,03	± 0%	− 2%

Um für das wichtige Cyclohexan die Größe $\frac{dn}{dt}$ kennen zu lernen, wurden die Indices für dieses Präparat noch bei 15,0° und 25,0° bestimmt:

	n_α	n_{He}	n_β	n_γ
Bei 15,0°	1,42698	1,42900	1,43447	1,43892
Bei 25,0°	1,42225	1,42430	1,42971	1,43415
$\frac{dn}{dt}$	0,00047	0,00047	0,00047	0,00048

b) Das gleiche Benzol wurde durch Überleiten über Nickel bei 180 bis 190° hydriert:

Sdp 756″ = 80,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7782$; $n_\beta^{20} = 1{,}42496$; $n_{He}^{20} = 1{,}42700$; $n_\gamma^{20} = 1{,}43260$; $n_\alpha^{20} = 1{,}43705$

$M \times n_{He}^{20}$	= 120,01	$M \times n_{He}^{20}$	= 120,01
Ber. f. C_6H_{12}, 6-Ringbdg.	= 123,36	Ber. f. C_6H_{12}, 6-Ringbdg.	= 120,01
	— 3,35	E-Wert	= ± 0

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	27,63	27,75	0,44	0,69
Ber.	27,59	27,71	0,42	0,68
EM	+ 0,04	+ 0,04	+ 0,02	+ 0,01
EΣ	+ 0,05	+ 0,05	+ 4%	+ 1%

Für das Cyclohexan finden sich folgende Literaturangaben:

Zelinsky[1]): Sdp. = 80,8—80,9°. $d_4^{19,5} = 0{,}7788$; $n_D^{19,5} = 1{,}4266$.

Eykman[2]): $d_4^{13,5\,vac} = 0{,}7844$; $n_\alpha^{13,5} = 1{,}42777$; $n_\beta^{13,5} = 1{,}43531$; $n_\gamma^{13,5} = 1{,}43972$.

Derselbe[3]): $d^{16,1\,vac} = 0{,}7820$; $n_\alpha^{16,1} = 1{,}42626$; $n_\beta^{16,1} = 1{,}43381$; $n_\gamma^{16,1} = 1{,}43820$.

v. Auwers, Hinterseber u. Treppmann[4]): Sdp. 749″ = 80,0—80,2°. $d_4^{10,9} = 0{,}7872$; $n_\alpha^{10,9} = 1{,}42910$; $n_D^{10,9} = 1{,}43119$; $n_\beta^{10,9} = 1{,}43668$; $n_\gamma = 1{,}44116$.

---

[1]) B. 34, 2802 (1901).

[2]) Chem. Weekblad, 6, 703 (1906); angeführt auch bei Sabatier u. Senderens, A. Ch. [8] 4, 363 (1905). Auch angeführt bei Sabatier und Mailhe (C. R. 137, 240 [1903]).

[3]) l. c.

[4]) A. 410, 257 (1915).

Digitized by Google

8. Methyl-cyclohexan. C_7H_{14}. M.G. 98,11.

a) Ein gereinigtes Toluol[1]) vom Sdp. 755″ = 110,0° wurde mit Platinmohr und Wasserstoff in Eisessig hydriert:

Sdp. 758″ = 100,0°. $d_4^{20\,vac}$ = 0,7748; n_α^{20} = 1,42395; n_{He}^{20} = 1,42630; n_β^{20} = 1,43190; n_γ^{20} = 1,43658.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 139,93					
Ber. f. C_7H_{14}, 6-Ringbdg.	= 140,57	Gef...	32,31	32,46	0,52	0,85
E-Wert	= −0,64	Ber...	32,18	32,33	0,49	0,80
		EM ..	+ 0,13	+ 0,13	+ 0,03	+ 0,05
		EΣ...	+ 0,13	+ 0,13	+ 6%	+ 6%

b) Der Versuch wurde wiederholt:

Sdp. 770″ = 100,0°. $d_4^{20\,vac}$ = 0,7736; n_α^{20} = 1,42365; n_{He}^{20} = 1,42590; n_β^{20} = 1,43120; n_γ^{20} = 1,43561.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 139,89					
Ber. f. C_7H_{14}, 6-Ringbdg.	= 140,57	Gef...	32,34	32,49	0,50	0,79
E-Wert	= − 0,68	Ber. .	32,18	32,33	0,49	0,80
		EM ..	+ 0,16	+ 0,16	+ 0,01	− 0,01
		EΣ...	+ 0,16	+ 0,16	+ 2%	− 1%

c) Darstellung aus Cyclohexanon und Methyljodid entsprechend der bei den Alkyl-cyclopentanen genannten Arbeitsweise[2]).

Sdp. 759″ = 99,5—100,0°. $d_4^{20\,vac}$ = 0,7708; n_α^{20} = 1,42175; n_{He}^{20} = 1,42390; n_β^{20} = 1,42931; n_γ^{20} = 1,43367.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 139,70					
Ber. f. C_7H_{14}, 6-Ringbdg.	= 140,57	Gef...	32,33	32,47	0,50	0,80
E-Wert	= − 0,87	Ber...	32,18	32,33	0,49	0,80
		EM ..	+ 0,15	+ 0,14	+ 0,01	± 0
		EΣ...	+ 0,15	+ 0,14	+ 2%	± 0%

d) Das Semicarbazon des para-Methyl-cyclohexanons (Schm. 195°, vgl. S. 47) wurde nach Wolff[3]) bei 185—190° durch Natriumäthylat im Rohrautoklaven zersetzt:

Sdp. 770″ = 100,0°. $d_4^{20\,vac}$ = 0,7725; n_α^{20} = 1,42265; n_{He}^{20} = 1,42500, n_β^{20} = 1,43040; n_γ^{20} = 1,43474.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 139,80					
Ber. f. C_7H_{14}, 6-Ringbdg.	= 140,57	Gef...	32,32	32,47	0,51	0,80
E-Wert	= − 0,77	Ber...	32,18	32,33	0,49	0,80
		EM...	+ 0,14	+ 0,14	+ 0,02	± 0
		EΣ...	+ 0,14	+ 0,14	+ 4%	± 0%

[1]) n_{He}^{20} = 1,49624, $M \times n_{He}^{20}$ = 137,74, ber. 139,69, E-Wert = + 0,05.

[2]) Methyl-cyclohexanol: Sdp. 20″ = 70—71°. Methyl-cyclohexen: Sdp. 769″ = 108,0—108,5°, $d_4^{20\,vac}$ = 0,8106, n_{He}^{20} = 1,45017, $M \times n_{I,}^{20}$ = 139,36, ber. 139,39. E-Wert = − 0,03 (vgl. z. B. Auwers u. Ellinger, A. 387, 200 [1912]).

[3]) B. 44, 2760 (1911) A. 394,86 (1912).

Digitized by Google

e) Das Präparat wurde aus reinem ortho-Methyl-cyclohexanon (Schm. des Semicarbazons 190°, vgl. S. 45] nach der gleichen Methode dargestellt:

Sdp. $780'' = 100{,}0°$. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7735$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42355$; $n_{He}^{20} = 1{,}42590$; $n_\beta^{20} = 1{,}43130$; $n_\gamma^{20} = 1{,}43561$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	$= 139{,}89$					
Ber. f. C_7H_{14}, 6-Ringbdg.	$= 140{,}57$	Gef...	32,34	32,49	0,51	0,80
E-Wert	$= -0{,}68$	Ber...	32,18	32,33	0,49	0,80
		EM ..	+ 0,16	+ 0,16	+ 0,02	± 0
		EΣ...	+ 0,16	+ 0,16	+ 4%	± 0%

Eykman gibt für das Methyl-cyclohexan eine Reihe von Bestimmungen an:

$d_4^{16,3\,vac} = 0{,}7725$; $n_\alpha^{16\,3} = 1{,}42330$; $n_\beta^{16,3} = 1{,}43088$; $n_\gamma^{16,3} = 1{,}43533$.

$d_4^{16,9\,vac} = 0{,}7718$; $n_\alpha^{16,9} = 1{,}42296$; $n_\beta^{16,9} = 1{,}43053$; $n_\gamma^{16,9} = 1{,}43498$[1]).

$d_4^{17,5\,vac} = 0{,}7713$; $n_\alpha^{17,5} = 1{,}42233$; $n_{He}^{17,5} = 1{,}42459$; $n_\gamma^{17,5} = 1{,}42902$; $n_\gamma^{17,5} = 1{,}43433$[2]).

Ferner Zelinsky[3]):

$d_4^{20} = 0{,}7693$; $n_D^{18} = 1{,}4243$.

Knoevenagel[4]):

$d_4^{18,5} = 0{,}7662$; $n_D^{18,5} = 1{,}41705$.

9) Äthyl-cyclohexan. C_8H_{16}. M.G. 112,13.

Diese Verbindung wurde ebenso wie die nachstehend beschriebenen Alkyl-cyclohexane aus Cyclohexanon über den Alkohol und das Alkyl-cyclohexen dargestellt[5]):

Sdp. $756'' = 129{,}5°$. $d_4^{20vac} = 0{,}7840$; $n_\alpha^{20} = 1{,}43041$; $n_{He}^{20} = 1{,}43251$; $n_\beta^{20} = 1{,}43803$; $n_\gamma^{20} = 1{,}44272$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	$= 160{,}63$					
Ber. f. C_8H_{16}, 6-Ringbdg.	$= 161{,}13$	Gef...	36,98	37,13	0,57	0,92
E-Wert	$= -0{,}50$	Ber...	36,78	36,94	0,56	0,91
		EM ..	+ 0,20	+ 0,19	+ 0,01	+ 0,01
		EΣ...	+ 0,18	+ 0,17	+ 2%	+ 1%

[1]) Chem. Weekblad, 3, 690 (1903); ferner eine Bestimmung l. c. bei 78,8°.

[2]) Haarlemer Verhandelingen (3), 8, 512 (1919).

[3]) B. 30, 1538 (1897).

[4]) Knoevenagel, A. 297, 159 (1897).
Weitere Angaben bei Sabatier u. Senderens, A. Ch. (8), 4, 366 (1905).

[5]) Das Äthyl-cyclohexanol zeigte den Siedepunkt 75—76° (20''), das Äthyl-cyclohexen 134,0—134,5 (760'') und die weiteren Konstanten: $d_4^{20vac} = 0{,}8217$, $n_{He}^{20} = 1{,}46020$, $M \times n_{He}^{20} = 160{,}78$, ber. 159,95, E-Wert = + 0,83. Nach Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure war eine Veränderung eingetreten: Sdp. $755'' = 135{,}5-136{,}0°$. $d_4^{20\,vac} = 0{,}8225$, $n_{He}^{20} = 1{,}45680$, $M \times n_{He}^{20} = 160{,}95$, ber. 160,41, E-Wert = + 0,46. (Vgl. hierzu Auwers u. Ellinger, A. 387, 200 [1912] und Wallach, A. 360, 48 [1908].)

Digitized by Google

10. Propyl-cyclohexan. C_9H_{18}. M.G. 126,14.

Von den Zwischenprodukten siedete das Propyl-cyclohexanol bei 85—86°(20″), das Propyl-cyclohexen bei 157,5—158,5° (756″)[1]. Die hydrierte Verbindung wies folgende Konstanten auf:

Sdp. 756″ = 154,5—155,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7898$; $n_\alpha^{20} = 1{,}43383$; $n_{He}^{20} = 1{,}43592$; $n_\beta^{20} = 1{,}44160$; $n_\gamma^{20} = 1{,}44616$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 181,12
Ber. f. C_9H_{18}, 6-Ringbdg.	= 181,69
E-Wert	= − 0,57

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. . .	41,58	41,75	0,64	1,02
Ber. . .	41,38	41,56	0,64	1,03
EM . .	+ 0,20	+ 0,16	± 0%	− 1%
EΣ . .	+ 0,16	+ 0,16	± 0%	− 1%

11. Isopropyl-cyclohexan. C_9H_{18}. M.G. 126,14.

Die Zwischenprodukte, das Isopropyl-cyclohexanol und das Isopropyl-cyclohexen siedeten bei 87—88° (20″) bzw. 161—162° (755″). Für die hydrierte Verbindung wurden folgende Daten festgestellt:

Sdp. 756″ = 152—153°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7902$; $n_\alpha^{20} = 1{,}43428$; $n_{He}^{20} = 1{,}43642$; $n_\beta^{20} = 1{,}44225$; $n_\gamma^{20} = 1{,}44686$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 181,19
Ber. f. C_9H_{18}, 6-Ringbdg.	= 181,69
E-Wert	= − 0,50

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. . .	41,59	41,77	0,67	1,05
Ber. . .	41,38	41,56	0,64	1,03
EM . .	+ 0,21	+ 0,21	+ 0,03	+ 0,02
EΣ . . .	+ 0,17	+ 0,17	+ 4%	+ 2%

12. Isobutyl-cyclohexan. $C_{10}H_{20}$. M.G. 140,16.

Von den Zwischenprodukten zeigte das Isobutyl-cyclohexanol den Sdp. 100—103° (20″), das Isobutyl-cyclohexen den Siedepunkt 172 bis 174,5° (75,5″)[2]. Die hydrierte Verbindung ging bei 169° (754″) über und zeigte folgende Daten:

$d_4^{20\,vac} = 0{,}7950$; $n_\alpha^{20} = 1{,}43686$; $n_{He}^{20} = 1{,}43904$; $n_\beta^{20} = 1{,}44467$; $n_\gamma^{20} = 1{,}44920$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 201,69
Ber. f. $C_{10}H_{20}$, 6-Ringbdg.	= 202,25
E-Wert	= − 0,56

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. . .	46,18	46,38	0,71	1,13
Ber. . .	45,98	46,18	0,71	1,14
EM . .	+ 0,20	+ 0,20	+ 0%	− 0,01
EΣ . . .	+ 0,14	+ 0,14	± 0%	− 1%

[1]) Das zunächst nach der Wasserabspaltung isolierte Propyl-cyclohexen zeigte als Konstanten: $d_4^{20\,vac} = 0{,}8210$, $n_{He}^{20} = 1{,}46251$, $M \times n_{He}^{20} = 181{,}54$, ber. 180,51, E-Wert = + 1,03. Nach Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure ging wohl das Präparat unter dem gleichen Siedepunkt über, Dichte und Brechungsindex waren jedoch geändert: $d_4^{20\,vac} = 0{,}8276$, $n_{He}^{20} = 1{,}46021$, $M \times n_{He}^{20} = 181{,}25$, ber. 180,51, E-Wert = + 0,74.

[2]) Für die ungesättigte Verbindung wurden die Konstanten festgestellt: $d_4^{20\,vac} = 0{,}8401$, $n_{He}^{20} = 1{,}47166$, entspr. $M \times n_{He}^{20} = 203{,}30$, ber. 201,07, E-Wert = + 2,23.

Digitized by Google

Was die in den Anmerkungen aufgeführten Cyclohexenverbindungen betrifft, so stimmt der hohe E-Wert mit positivem Vorzeichen (E = + 2,23) genau mit dem E-Wert, der sich für das Isopropyliden-cyclohexan aus den Angaben von Wallach und Mollison (A., 360, 68 [1908] berechnet: $n_D^{20} = 1{,}4723$ entspricht dem E-Wert = + 2,25. Zu einem ganz naheliegenden E-Wert führt die Angabe von v. Auwers und Ellinger (A., 387, 226 [1912]): $n_D^{15{,}8} = 1{,}47466$, entspr. $n_D^{20} = 1{,}4728$ und E = + 2,30. Ebenso war für das aus dem 1-Propyl-cyclohexanol-1 entstehende Cyclohexen zunächst der E-Wert = + 1,03 gefunden worden, das ist wieder dieselbe Größe, die sich für das aus dem Oxy-Ester entstehende Propylidencyclohexan (Wallach, Churchill und Rentschler, A., 360, 56 [1908]) berechnet: $n_D^{19} = 1{,}4631$ entspricht $n_D^{20} = 1{,}4626$ und dem E-Wert + 1,04. Demgegenüber weisen die Cyclohexane mit endocyclischer Äthylenbindung viel geringere Überschußwerte auf (vgl. B. 54, 308—309 [1921]). Hiernach scheint bei unserer Wasserabspaltung entgegen früheren Beobachtungen die semicyclische Verbindung entstanden zu sein, wodurch auch die Beeinflussung der Konstanten durch alkoholische Schwefelsäure erklärt ist. Die Frage soll noch einmal aufgenommen und durch oxydative Aufspaltung der Produkte geklärt werden.

III. Dimethyl-cyclohexane. C_8H_{16}. M.G. 112,13.

13. cis-ortho-Dimethyl-cyclohexan.

a) Käufliches, von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich bezogenes ortho-Xylol wurde nach Jacobson[1]) in das 4-Nitro-o-Xylol verwandelt (Schm. 29° nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol). Durch Reduktion mit Eisenspänen und Essigsäure wurde zunächst das 4-Amido-o-Xylol vom Schm. 48° in einer Ausbeute von 70 % erhalten, das über seine Diazoverbindung und Behandlung derselben mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung zum ortho-Xylol regeneriert wurde. Dieses Präparat zeigte folgende Daten: Sdp. 760″ = 142°, $n_{He}^{20} = 1{,}50406$, $M \times n_{He}^{20} = 159{,}56$, ber. 158,25, E-Wert = + 1,31. Durch Hydrierung dieses o-Xylols mit Platinmohrkontakt in Eisessiglösung wurde ein cis-o-Dimethyl-cyclohexan von folgenden Eigenschaften gewonnen:

Sdp. 750″ = 126,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7822$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42859$; $n_{He}^{20} = 1{,}43060$; $n_\beta^{20} = 1{,}43635$; $n_\gamma^{20} = 1{,}44088$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 160,41
Ber. f. C_8H_{16}, 6-Ringbdg.	= 161,13
E-Wert	= — 0,72

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef...	36,93	37,08	0,58	0,92
Ber...	36,78	36,94	0,56	0,91
EM ..	+ 0,15	+ 0,14	+ 0,02	+ 0,01
EΣ ..	+ 0,13	+ 0,13	+ 4%	+ 1%

[1]) B. 17, 160 (1884).

Digitized by Google

b) Das käufliche Ortho-Xylol wurde auf die gleiche Weise hydriert; dies Ausgangsmaterial zeigte die Konstanten: Sdp. $= 142^0$; $n_{He}^{20} = 1{,}50606$. $M \times n_{He}^{20} = 159{,}77$, **Ber. 158,25; E-Wert** $= +1{,}52$.

Das gebildete, als weniger einheitlich anzusprechende o-Dimethyl-cyclohexan ging zwischen 126,5 und $127{,}0^0$ über und ist folgendermaßen charakterisiert:

$d_4^{20\,vac} = 0{,}7868$; $n_\alpha^{20} = 1{,}43050$; $n_{He}^{20} = 1{,}43241$; $n_\beta^{20} = 1{,}43823$; $n_\gamma^{20} = 1{,}44271$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	$= 160{,}61$					
Ber. f. C_8H_{16}, 6-Ringbdg.	161,13	Gef...	36,85	37,00	0,58	0,91
E-Wert	$= -0{,}52$	Ber...	36,78	36,94	0,56	0,91
		EM ..	+ 0,07	+ 0,06	+ 0,02	± 0
		EΣ...	+ 0,06	+ 0,05	+ 4%	± 0%

Skita und Schneck[1]) geben für diese Verbindung an: Sdp. = 126,5; $d_4^{20} = 0{,}786$; $n_D^{20} = 1{,}43114$. E-Wert $= -0{,}66$.

14. trans-ortho-Dimethyl-cyclohexan.

Das unter 13 angeführte, über die Nitroverbindung gereinigte Präparat von ortho-Xylol wurde nach Sabatiers Methode bei 180 bis 190° hydriert.

Sdp. $755'' = 124{,}5^0$. $d_4^{20vac} = 0{,}7798$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42778$; $n_{He}^{20} = 1{,}42990$; $n_\alpha^{20} = 1{,}43546$; $n_\gamma^{20} = 1{,}44008$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	$= 160{,}34$					
Ber. f. C_8H_{16}, 6-Ringbdg.	$= 161{,}13$	Gef...	36,98	37,14	+ 0,58	+ 0,92
E-Wert	$= -0{,}79$	Ber...	36,78	36,94	+ 0,56	+ 0,91
		EM ..	+ 0,20	+ 0,20	+ 0,02	+ 0,01
		EΣ...	+ 0,18	+ 0,18	+ 4%	+ 1%

v. Auwers[2]) untersuchte ein o-Dimethyl-cyclohexan, das seiner Herkunft nach als ein Gemisch der beiden raumisomeren Formen anzusprechen ist:

Sdp. 122,5—123,5°. $d_4^{17,9} = 0{,}7809$, entspr. $d_4^{20} = 0{,}779$; $n_\alpha^{17,9} = 1{,}42820$; $n_D^{17,9} = 1{,}43020$; $n_\beta^{17,9} = 1{,}43592$; $n_\gamma^{17,9} = 1{,}44056$, entspr. $_D^{20} = 1{,}4292$; E-Wert $= 0{,}87$.

Ein trans-Präparat stellte Eykman[3]) durch Nickelhydrierung nach Sabatier des o-Xylols (Kahlbaumsches Präparat) her, das folgende Daten aufwies:

---

[1]) B. 55, 147 (1922).

[2]) A. 420, 97 (1919). Ausgehend vom 1-Methyl-cyclohexanon-2 wurde das 1,2-Dimethyl-cyclohexanol-2 hergestellt, das über das Chlorid in das 1,2-Dimethyl-cyclohexan verwandelt wurde.

[3]) Chem. Weekblad, 8, 654 (1911).

Digitized by Google

Sdp. 731″ = 124,5°. $d_4^{14,3} = 0{,}7880$; $n_\alpha^{14.3} = 1{,}43143$; $n_{He}^{14,3} = 1{,}43363$; $n_\beta^{14,3} = 1{,}43901$; $n_\gamma^{14,3} = 1{,}44342$. Hieraus $n_{He}^{20} = 1{,}4311$, entspr. E-Wert = — 0,66.

Eine zweite Bestimmung desselben Autors lautet[1]):

Sdp. 760″ = 120°; Sdp. 735″ = 118°. $d_4^{17,2} = 0{,}7832$; $n_\alpha^{17,2} = 1{,}42844$; $n_{He}^{17,2} = 1{,}43070$; $n_\beta^{17,2} = 1{,}43610$; $n_\gamma^{17,2} = 1{,}44058$; Hieraus $n_{He}^{20} = 1{,}4294$ und entspr. E-Wert = — 0,85.

Skita und Schneck[2]) machen folgende Angaben für ihre trans-Verbindung:

Sdp. = 124; $d_4^{20} = 0{,}780$; $n_D^{20} = 1{,}43037$, entspr. E-Wert = — 0,73.

15. cis-meta-Dimethyl-cyclohexan.

As.-m-Xylidin wurde über sein Acetat gereinigt, und das regenerierte as.-m-Xylidin wurde durch alkalische Reduktion seiner Diazolösung mit Zinnchlorür in meta-Xylol überführt; der Kohlenwasserstoff zeigte dann folgende Daten:

Sdp. 760″ = 137°. $n_{He}^{20} = 1{,}49702$; $M \times n_{He}^{20} = 158{,}80$, Ber. 158,25; E-Wert = + 0,55.

Durch Hydrierung in Eisessiglösung unter Vermittlung der Wasserstoffaufnahme durch Platinmohr wurde eine Polymethylenverbindung von folgenden Eigenschaften gewonnen:

Sdp. 760″ = 121,0°. $d^{20\,vac} = 0{,}7735$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42385$; $n_{He}^{20} = 1{,}42600$; $n_\beta^{20} = 1{,}43170$; $n_\gamma^{20} = 1{,}43628$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 159,90					
Ber. f. C_8H_{16}, 6-Ringbndg.	= 161,13	Gef...	36,98	37,14	0,58	0,93
E-Wert	= — 1,23	Ber. .	36,78	36,94	0,56	0,91
		EM ..	+ 0,20	+ 0,20	+ 0,02	+ 0,02
		EΣ ..	+ 0,18	+ 0,18	+ 4%	+ 2%

Skita und Schneck[3]) geben für diese Verbindung an:

Sdp. 121,5°. $d_4^{20} = 0{,}775$, $n_D^{20} = 1{,}42609$, entspr. E-Wert = — 1,22.

16. trans-meta-Dimethyl-cyclohexan.

Das gleiche gereinigte Meta-Xylol wurde im Versuchslaboratorium der Tetralingesellschaft im Rührautoklaven unter Nickelkontakt hydriert:

Sdp. 756″ = 119°. $n_\alpha^{20} = 1{,}42265$; $n_{He}^{20} = 1{,}42480$; $n_\beta^{20} = 1{,}43030$: $n_\gamma^{20} = 1{,}43493$.

[1]) Naturkundige Verhandelingen Haarlem [3], 8, 512 (1919).
[2]) B. 55, 147 (1922).
[3]) l. c.

Digitized by Google

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 159,76	Gef...	37,00	37,16	0,58	0,94
Ber. f. C_8H_{16}, 6-Ringbndg.	161,13	Ber...	36,78	36,94	0,56	0,91
E-Wert	= − 1,37	EM ..	+ 0,22	+ 0,22	+ 0,02	+ 0,03
		EΣ...	+ 0,20	+ 0,20	+ 4%	+ 3%

Eykman[1]) untersuchte zwei Fraktionen eines trans-Präparates, das ihm von Sabatier überlassen worden war:

1. Sdp. 750″ = 119—120°. $d_4^{25,4} = 0,7661$; $n_\alpha^{25,4} = 1,42060$; $n_\beta^{25,4} = 1,42817$; $n_\gamma^{25,4} = 1,43259$.

2. Sdp. 755″ = 120—121°; $d_4^{25,4} = 0,7672$; $n_\alpha^{25,4} = 1,42127$; $n_\beta^{25,4} = 1,42887$; $n_\gamma^{25,4} = 1,43338$.

Skita und Schneck[2]) geben an:

Sdp. = 119°. $d_4^{20} = 0,772$; $n_D^{20} = 1,42470$, entspr. E-Wert = − 1,37.

Auf die vielen weiteren, in Beilsteins Handbuch, 4. Auflage, Bd. V, p. 36—37 aufgeführten Angaben sei nur hingewiesen.

17. cis-para-Dimethyl-cyclohexan.

As.-p-Xylidin wurde über seine Acetylverbindung (Schm. 180°) gereinigt und sodann wieder regeneriert. Seine Diazoverbindung wurde mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung zersetzt. Das in einer Ausbeute von 45% isolierte p-Xylol zeigte folgende Konstanten:

Sdp. 755″ = 135—136°; $n_{He}^{20} = 1,49562$; $M \times n_{He}^{20} = 158,65$; Ber. 158,25; E-Wert = + 0,40.

Dies reine p-Xylol wurde in Eisessiglösung mit Platinmohr und Wasserstoff bis zur Sättigung geschüttelt und das entstandene cis-para-Dimethyl-cyclohexan wurde folgendermaßen charakterisiert:

Sdp. 755″ = 120,5°. $d_4^{20\,vac} = 0,7671$; $n_\alpha^{20} = 1,42064$; $n_{He}^{20} = 1,42270$; $n_\beta^{20} = 1,42833$; $n_\gamma^{20} = 1,43299$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 159,53	Gef...	37,04	37,20	0,59	0,95
Ber. f. C_8H_{16}, 6-Ringbndg.	= 161,13	Ber...	36,78	36,94	0,56	0,91
E-Wert	= − 1,60	EM ..	+ 0,26	+ 0,26	+ 0,03	+ 0,04
		EΣ ..	+ 0,23	+ 0,23	+ 5%	+ 4%

Skita und Schneck[3]) geben für diese Verbindung an:

Sdp. = 121,5°. $d_4^{20} = 0,773$; $n_D^{20} = 1,42300$, entspr. E-Wert = − 1,57.

[1]) Chem. Weekblad, B. 3, 690 (1906); ferner findet sich dort noch eine bei 81° durchgeführte Untersuchung.

[2]) B. 55, 147 (1922).

[3]) l. c.

Digitized by Google

18. trans-para-Dimethyl-cyclohexan.

1. Aus dem genannten reinen para-Xylol wurde uns im Versuchslaboratorium der Tetralingesellschaft durch Nickelhydrierung im Rührautoklaven die trans-Polymethylenverbindung hergestellt:

Sdp. 760″ = 119°. d_4^{20vac} = 0,7655; n_α^{20} = 1,41833; n_{He}^{20} = 1,42000; n_β^{20} = 1,42578; n_γ^{20} = 1,43046.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 159,23					
Ber. f. C_8H_{16}, 6-Ringbdg.	= 161,13	Gef...	36,94	37,07	0,57	0,93
E-Wert	= − 1,90	Ber...	36,78	36,94	0,56	0,91
		EM ..	+ 0,16	+ 0,13	+ 0,01	+ 0,02
		EΣ...	+ 0,13	+ 0,11	+ 2%	+ 2%

2. Reines p-Toluidin vom Schm. 45° wurde über die Diazoverbindung in p-Jodtoluol vom Schm. 34° verwandelt. (Ausbeute ca. 60%.) Durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium nach Fittig wurde p-Xylol in 35% Ausbeute erhalten:

Sdp. 756″ = 136°; n_{He}^{20} = 1,49577; $M \times n_{He}^{20}$ = 158,67; ber. 158,25; E-Wert = + 0,42.

Dieses p-Xylol wurde bei 180—190° nach Sabatier über Nickel geleitet; das entstandene gereinigte Produkt, dessen Reinheitsgrad wir höher einschätzen als den des oben beschriebenen Präparats, zeigte folgende Daten:

Sdp. = 119,0—119,5°. d_4^{20vac} = 0,7638; n_α^{20} = 1,41914; n_{He}^{20} = 1,42120; n_β^{20} = 1,42686; n_γ^{20} = 1,43163.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 159,36					
Ber. f. C_8H_{16}, 6-Ringbndg.	= 161,13	Gef...	37,08	37,24	0,60	0,97
E-Wert	= − 1,77	Ber...	36,78	36,94	0,56	0,91
		EM ..	+ 0,30	+ 0,30	+ 0,04	+ 0,06
		EΣ...	+ 0,27	+ 0,27	+ 7%	+ 7%

Ein Gemisch der beiden raumisomeren Formen des p-Dimethyl-cyclohexans haben nach der Darstellungsweise Zelinsky und Naumow[1]) untersucht:

Sdp. 732″ = 119,5—120,0°. d_4^{20} = 0,7690; n_D^{20} = 1,4244, entspr. E-Wert = − 1,41.

Ein Präparat von Eykman[2]), erhalten durch Nickelhydrierung nach Sabatier eines von Kahlbaum bezogenen p-Xylols zeigte folgende Daten:

Sdp. 728″ = 118,6—119°. d_4^{22} = 0,7620; n_α^{22} = 1,41835; n_{He}^{22} = 1,42060; n_β^{22} = 1,42592; n_γ^{22} = 1,43035. Hieraus n_{He}^{20} = 1,4216 und entspr. E-Wert = − 1,73.

[1]) B. 31, 3206 (1898).

[2]) Chem. Weekblad, 8, 652 (1911).

Digitized by Google

Das von v. Auwers[1]) dargestellte und untersuchte p-Dimethyl-cyclohexan sollte seiner der 1,2-Verbindung entsprechenden Darstellungsweise nach wieder ein Gemisch der beiden raumisomeren Formen darstellen:

Sdp. = 119,5—120,5°. $d_4^{15,7} = 0,7722$; $n_\alpha^{15,7} = 1,42407$; $n_D^{15,7} = 1,42597$; $n_\beta^{15,7} = 1,43174$; $n_\gamma^{15,7} = 1,43624$. Hieraus $n_D^{20} = 1,4240$, entspr. E-Wert = — 1,45.

Skita und Schneck[2]) geben für ihre trans-Verbindungen an:
Sdp. = 119,5°. $d_4^{20} = 0,769$; $n_D^{20} = 1,42095$, entspr. E-Wert = — 1,79.

III. Trimethyl-cyclohexane. C_9H_{18}. M.G. 126,14

19. cis-Hexahydro-hemellitol.

1. Aus käuflichem o-Xylol wurde zunächst in einer Ausbeute von 50% das sym. Dibrom-ortho-Xylol (Schm. 88°) nach der Vorschrift von Jacobson[3]) hergestellt, das sodann nach Töhl[4]) zum Mononitro-dibrom-o-Xylol (Schm. 142°, Ausbeute ca. 70%) nitriert und sodann mit Eisenfeilspänen und Eisessig zur entsprechenden Amidoverbindung (Schm. 102—103°) reduziert wurde. Es wurde sodann durch Einwirkung von Natrium in feuchtätherischer Lösung das vicinale Xylidin (Sdp. 220—223°) hergestellt, das über die Diazoverbindung zum Jodid (40% Ausbeute, Sdp. 20″ = 128—130°) führte. Durch Fittigsche Synthese wurde ein Hemellitol folgender Konstanten erhalten:

Sdp. 760″ = 175—176°; $n_{He}^{20} = 1,51208$; $M \times n_{He}^{20} = 181,60$; ber. 178,81; E-Wert = + 2,79. (v. Auwers[5]) + 2,87.)

5 g Hemellitol wurden unter den gewöhnlichen Bedingungen (Zimmertemperatur, 3 Atmosphären Wasserstoffdruck, $^1/_{10}$ Gewichtsteil Platinmohr) zum cis-1,2,3-Trimethyl-cyclohexan hydriert:

Sdp. 755″ = 144—146°. $d_4^{20\,vac} = 0,7930$; $n_\alpha^{20} = 1,43475$; $n_{He}^{20} = 1,43682$; $n_\beta^{20} = 1,44259$; $n_\gamma^{20} = 1,44724$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 181,24
Ber. f. C_9H_{18}, 6-Ringbdg.	= 181,69
E-Wert	= — 0,45

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef...	41,49	41,66	0,64	1,03
Ber...	41,38	41,56	0,63	1,03
EM ..	+ 0,11	+ 0,10	+ 0,01	± 0
EΣ...	+ 0,09	+ 0,09	+ 2%	± 0%

[1]) A. 420, 98 (1919).
[2]) B. 55, 147 (1922).
[3]) B. 17, 2376 (1884).
[4]) B. 18, 2561 (1885).
[5]) A. 419, 116 (1919).

Digitized by Google

20. trans-Hexahydro-hemellitol.

6 g des Hemellitols wurden nach Sabatiers Methode bei 180 bis 190° hydriert:

Sdp. 762″ = 142—143,5°. $d_4^{20\,vac}$ = 0,7914; n_α^{20} = 1,43373; n_{He}^{20} = 1,43582; n_β^{20} = 1,44150; n_γ^{20} = 1,44606.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 181,11					
Ber. f. C_9H_{18}, 6-Ringbdg.	= 181,69	Gef...	41,48	41,66	0,65	1,03
E-Wert	= − 0,58	Ber...	41,38	41,56	0,63	1,03
		EM ..	+ 0,10	+ 0,10	+ 0,02	± 0
		EΣ...	+ 0,09	+ 0,09	+ 3%	± 0%

21. cis-Hexahydro-pseudokumol.

Durch Umkristallisieren gereinigtes Pseudokumidin (Schm. 68°) wurde über die Diazoverbindung durch Einwirkung von Zinnchlorür in alkalischer Lösung zum Pseudokumol verwandelt:

Sdp. 750″ = 169,0—169,5°. $d_4^{20\,vac}$ = 0,8762; n_{He}^{20} = 1,50480; $M \times n_{He}^{20}$ = 180,73; ber. 178,81; E = + 1,92; (z. B. v. Auwers[1]) E-Wert = + 1,92 [Mittel aus 3 Bestimmungen]).

6 g des reinen Pseudokumols wurden in gewohnter Weise mit Platinmohr zur Cyclohexanverbindung hydriert:

Sdp. 760″ = 141,5°. $d_4^{20\,vac}$ = 0,7850; n_α^{20} = 1,43120; n_{He}^{20} = 1,43341; n_β^{20} = 1,43902; n_γ^{20} = 1,44361.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 180,81					
Ber. f. C_9H_{18}, 6-Ringbdg.	= 181,69	Gef...	41,61	41,80	0,66	1,04
E-Wert	= − 0,88	Ber...	41,38	41,56	0,63	1,03
		EM ..	+ 0,23	+ 0,24	+ 0,03	+ 0,01
		EΣ...	+ 0,19	+ 0,19	+ 4%	+ 1%

Für ihr cis-Hexahydro-pseudokumol (ausgesprochenste cis-Form) geben Skita und Schneck[2]) an:

Sdp. = 146°. d_4^{20} = 0,790; n_D^{20} = 1,43314; entspr. E-Wert = − 0,91.

Für die besprochene 1^c, 2^c, 4^t-Verbindung nennen sie:

Sdp. = 142°. d_4^{20} = 0,786; n_D^{20} = 1,43209; entspr. E-Wert = − 1,04.

22. trans-Hexahydro-pseudokumol.

7 g des beschriebenen reinen Pseudokumols wurden in Dampfform bei 180—190° über Nickel geleitet; das entstandene trans- 1,2,4-Trimethyl-cyclohexan zeigte folgende Konstanten:

Sdp. 755″ = 138,5—139,5°. $d_4^{20\,vac}$ = 0,7813; n_α^{20} = 1,42909; n_{He}^{20} = 1,43121; n_β^{20} = 1,43675; n_γ^{20} = 1,44135.

[1]) A. 419, 118 (1919).

[2]) B. 55, 151 (1922).

Digitized by Google

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 180,53					
Ber. f. C_9H_{18}, 6-Ringbdg.	= 181,69	Gef...	41,63	41,81	0,65	1,03
E-Wert	= − 1,16	Ber...	41,38	41,56	0,63	1,03
		EM ..	+ 0,25	+ 0,25	+ 0,02	± 0
		EΣ...	+ 0,20	+ 0,20	+ 3%	± 0%

Eykman[1]) gibt für zwei Fraktionen eines nach der Methode von Sabatier aus Kahlbaumschen pseudokumol gewonnenen trans-1, 2, 4-Trimethyl-cyclohexans folgende Konstanten an:

1. Sdp. 759″ = 141,5—143°. $d_4^{16,6} = 0{,}7830$; $n_\alpha^{16,6} = 1{,}42962$; $n_{He}^{16,6} = 1{,}43192$; $n_\beta^{16,6} = 1{,}43733$; $n_\gamma^{16,6} = 1{,}44187$. Hieraus $n_{He}^{20} = 1{,}4304$, entspr. E-Wert = − 1,26.

2. Sdp. 759″ = 143—144°. $d_4^{16,7} = 0{,}7848$; $n_\alpha^{16,7} = 1{,}43054$; $n_{He}^{16,7} = 1{,}43283$; $n_\beta^{16,7} = 1{,}43829$; $n_\gamma^{16,7} = 1{,}44281$. Hieraus $n_{He}^{20} = 1{,}4313$; entspr. E-Wert = − 1,15.

v. Auwers[2]) ging von einem durch die B. A. S. F. unter dem Einfluß von Nickel aus Pseudokumenol erhaltenem 1,2,5-Trimethyl-cyclohexanol-4, demnach einem trans-Präparat aus und gelangte über das Jodid zum trans-Hexahydro-pseudokumol:

Sdp. = 140—141°. $d_4^{16,9} = 0{,}7799$; $n_\alpha^{16,9} = 1{,}42860$; $n_D^{16,9} = 1{,}43056$; $n_\beta^{16,9} = 1{,}43632$; $n_\gamma^{16,9} = 1{,}44099$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4292$; entspr. E-Wert = − 1,41.

23. cis-Hexahydro-mesitylen.

a) 6 g durchfraktioniertes Mesitylen (Kahlbaum) wurden nach der gewohnten Arbeitsweise mit Platinmohr hydriert. Das Ausgangsmaterial zeigte die Daten:

Sdp. 755″ = 165,5°; $d_4^{20\,vac} = 0{,}8630$; $n_{He}^{20} = 1{,}49863$; $M \times n_{He}^{20} = 179{,}98$; ber. 178,81; E-Wert = + 1,17.

Das Hydrierungsprodukt ist folgendermaßen charakterisiert:

Sdp. 750″ = 139,5—140,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7765$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42768$; $n_{He}^{20} = 1{,}42990$; $n_\beta^{20} = 1{,}43536$; $n_\gamma^{20} = 1{,}43990$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 180,37					
Ber. f. C_9H_{18}, 6-Ringbdg.	= 181,69	Gef...	41,77	41,96	0,65	1,04
E-Wert	= − 1,32	Ber...	41,38	41,56	0,63	1,03
		EM ..	+ 0,39	+ 0,40	+ 0,02	+ 0,01
		EΣ ..	+ 0,32	+ 0,32	+ 3%	+ 1%

b) Käufliches Mesidin wurde in sein salzsaures Salz übergeführt, und dieses wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol ge-

[1]) Chem. Weekblad, 8, 336—337 (1911).
[2]) A. 420, 105 (1920).

Digitized by Google

reinigt. Dann wurde die Diazoverbindung hergestellt, und es wurde daran anschließend die Amidogruppe durch Zinnchlorür in alkalischer Lösung eliminiert. Ausbeute ca. 45% an reinen Mesitylen:

Sdp. 769″ = 165°. $d_4^{20} = 0{,}8642$; $n_{He}^{20} = 1{,}49957$; $M \times n_{He}^{20} = 178{,}81$; ber. 180,10; E-Wert = + 1,29.

Die Platinhydrierung dieses Mesitylens unter den beschriebenen Bedingungen führte zum cis-1,3,5-Trimethyl-cyclohexan:

Sdp. 752″ = 140,0—140,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7773$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42808$; $n_{He}^{20} = 1\ 43010$; $n_\beta^{20} = 1{,}43586$; $n_\gamma^{20} = 1{,}44028$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 180,39		M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. C_9H_{18}, 6-Ringbdg.	= 181,69	Gef...	41,76	41,93	0,66	1,05
E-Wert	= − 1,30	Ber....	41,38	41,56	0,63	1,03
		EM ..	+ 0,38	+ 0,37	+ 0,03	+ 0,02
		EΣ ..	+ 0,29	+ 0,28	+ 5%	+ 2%

23. trans-Hexahydro-mesitylen.

a) 8 g des Mesitylens (Kahlbaum) wurden bei 180—185° nach Sabatier hydriert. Das entstandene trans-1,3,5-Trimethyl-cyclohexan zeigte folgende Konstanten:

Sdp. 754″ = 138,5—139,0°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7720$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42526$; $n_{He}^{20} = 1{,}42740$; $n_\beta^{20} = 1{,}43288$; $n_\gamma^{20} = 1{,}43725$.

$M \times n_H^{20}$	= 180,05		M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. C_9H_{18}, 6-Ringbndg.	= 181,69	Gef...	41,80	41,99	0,66	1,03
E-Wert	= − 1,64	Ber...	41,38	41,56	0,63	1,03
		EM ..	+ 0,42	+ 0,43	+ 0,03	± 0
		EΣ...	+ 0,33	+ 0,33	+ 5%	± 0%

b) 8 g des über das salzsaure Mesidin gereinigten Mesitylens wurden wieder bei 180—185° über Nickel geleitet:

Sdp. 761″ = 138—139°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}7720$; $n_\alpha^{20} = 1{,}42506$; $n_{He}^{20} = 1{,}42710$; $n_\beta^{20} = 1{,}43279$; $n_\gamma^{20} = 1{,}43735$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 180,02		M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. C_9H_{18}, 6-Ringbdg.	= 181,69	Gef...	41,79	41,96	0,66	1,05
E-Wert	= − 1,67	Ber...	41,38	41,56	0,64	1,03
		EM...	+ 0,41	+ 0.40	+ 0,02	+ 0,02
		EΣ...	+ 0,32	+ 0,32	+ 3%	+ 2%

v. Auwers[1]) untersuchte ein über das Chlorid hergestelltes Hexahydro-mesitylen. Ob es sich um eine einheitliche trans-Form handelte, erscheint nach der Herstellungsweise fraglich[2]).

[1]) A. 420, 102 (1919).

[2]) Vgl. hierzu v. Auwers, Hinterseber u. Treppmann, A. 410, 257 (1915).

Digitized by Google

Sdp. = 137,5°. $d_4^{13,1} = 0{,}7777$; $n_\alpha^{13,1} = 1{,}42971$; $n_{He}^{13,1} = 1{,}43175$; $n_\beta^{13,1} = 1{,}43764$; $n_\gamma^{13,1} = 1{,}44235$. Hieraus $n_\gamma^{20} = 1{,}4286$; entspr. E-Wert = — 1,48.

Ausgehend vom käuflichen Mesitylen (Kahlbaum) stellte Eykman[1]) nach der Methode von Sabatier ein trans-Präparat her:

Sdp. 136—137°. $d_4^{15,7} = 0{,}7744$; $n_\alpha^{15,7} = 1{,}42683$; $n_{He}^{15,7} = 1{,}42915$; $n_\beta^{15,7} = 1{,}43460$; $n_\gamma^{15,7} = 1{,}43916$. Hieraus $n_{He}^{20} = 1{,}4272$; entspr. E-Wert = — 1,66.

IV. Tetramethyl-cyclohexane. $C_{10}H_{20}$. M.G. 140,16

24. cis-Hexahydro-isodurol.

Käufliches Mesidin wurde, wie vorher beschrieben, über sein salzsaures Salz gereinigt und sodann über die Diazoverbindung in das Jodid umgewandelt. (Ausbeute 50%.) Im Vakuum ging das Jodid unter 40″ Druck bei 151—153° über. Sein Schmelzpunkt wurde zu 29,5—30,0° gefunden. Durch Fittigsche Synthese entstand aus dem Jodid das Isodurol in einer Ausbeute von 40%.

Sdp. 760″ = 195—197°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}8906$; $n_{He}^{20} = 1{,}51126$; $M \times n_{He}^{20} = 202{,}68$; ber. 199,37. E-Wert = + 3,31.

6 g dieses Isodurols wurden wie gewöhnlich bei einem Wasserstoffdruck von 3 Atmosphären und unter Platinkontakt zum cis-1,2,3,5-Tetramethyl-cyclohexan hydriert:

Sdp. 762″ = 168—170°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}8166$; $n_\alpha^{20} = 1{,}44621$; $n_{He}^{20} = 1{,}44847$; $n_\beta^{20} = 1{,}45472$; $n_\gamma^{20} = 1{,}45963$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 203,02					
Ber. f. $C_{10}H_{20}$, 6-Ringbdg.	= 202,25	Gef...	45,98	46,18	0,75	1,18
E-Wert	= + 0,77	Ber...	45,79	45,99	0,71	1,14
		EM ..	— 0,19	— 0,19	+ 0,04	+ 0,04
		EΣ...	— 0,14	— 0,14	+ 5 %	+ 3 %

25. trans-Hexahydro-isodurol.

8 g des gleichen Isodurols wurden nach der Methode von Sabatier bei 160—170° hydriert:

Sdp. 765″ = 162—164°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}8140$; $n_\alpha^{20} = 1{,}44440$. $n_{He}^{20} = 1{,}44657$; $n_\beta^{20} = 1{,}45212$; $n_\gamma^{20} = 1{,}45667$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 202,76					
Ber. f. $C_{10}H_{20}$, 6-Ringbdg.	= 202,25	Gef...	45,77	45,97	0,69	1,10
E-Wert	= + 0,51	Ber...	45,98	46,18	0,71	1,14
		EM ..	— 0,21	— 0,21	— 0,02	— 0,04
		EΣ...	— 0,15	— 0,15	— 3%	— 3%

[1]) Chem. Weekblad, B. 8, 653 (1911).

Digitized by Google

26. cis-Hexahydro-durol.

Käufliches, zweimal aus Alkohol umkristallisiertes Pseudokumidin wurde über die Diazoverbindung in das Jodid verwandelt. Nach der Reinigung durch Wasserdampfdestillation und Umkristallisieren aus Alkohol siedete das Jodid bei 257—259° und zeigte den Schmelzpunkt 37°. Aus ihm wurde in einer Ausbeute 40% durch Fittigsche Synthese das Durol erhalten, das zweimal aus Alkohol umkristallisiert bei 79° schmolz und bei 190—191° siedete.

Die Hydrierung in Eisessiglösung und Zimmertemperatur mußte zunächst mit dem aufgeschlämmten, schwerlöslichen Durol unter 3 Atm. Druck vorgenommen werden, das bei fortschreitender Hydrierung allmählich in Lösung ging. Das fertiggestellte cis-1,2,4,5-Tetramethylcyclohexan zeigte folgende Konstanten:

Sdp. 755″ = 171°. $d_4^{20\,vac}$ = 0,8122; n_α^{20} = 1,44420; n_{He}^{20} = 1,44647; n_β^{20} = 1,45252; n_γ^{20} = 1,45756.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 202,75					
Ber. f. $C_{10}H_{20}$, 6-Ringbdg.	= 202,25	Gef...	45,86	46,06	0,73	0,19
E-Wert	= + 0,50	Ber...	45,98	46,18	0,71	1,14
		EM ..	− 0,12	− 0,12	+ 0,02	+ 0,05
		EΣ ..	− 0,08	− 0,08	+ 3%	+ 4%

Willstätter und Hatt[1]) geben für ihr in Eisessiglösung hydriertes Hexahydro-durol an:

Sdp. 711″ = 169—170,5°; d_4^{20} = 0,811; n_α^{20} = 1,44260; n_D^{20} = 1,44511; n_β^{20} = 1,45064; n_γ^{20} = 1,45524. Hieraus berechnet: $M \times n_D^{20}$ = 202,55; ber. 202,25; E-Wert = + 0,30.

27. trans-Hexahydro-durol.

7 g des oben beschriebenen Durols wurden nach Sabatiers Vorschrift bei 170—180° über Nickel hydriert. Die erhaltene Hexahydroverbindung zeigte die folgenden Konstanten:

Sdp. 760″ = 166—168°. $d_4^{20\,vac}$ = 0,8100; n_α^{20} = 1,44230; n_{He}^{20} = 1,44446; n_β^{20} = 1,45003; n_γ^{20} = 1,45470.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 202,46					
Ber. f. $C_{10}H_{20}$, 6-Ringbdg.	= 202,25	Gef...	45,85	46,05	0,69	1,11
E-Wert	= + 0,21	Ber...	45,98	46,18	0,71	1,14
		EM ..	− 0,13	− 0,13	− 0,02	− 0,03
		EΣ ..	− 0,09	− 0,09	− 3%	− 3%

[1]) B. 45, 1474 (1912).

Digitized by Google

v. Auwers[1]) untersuchte ein aus 1,2,4,5-Tetramethyl-cyclohexylchlorid-4 durch Einwirkung von Natrium und feuchtem Äther hergestelltes Hexahydro-durol:

Sdp. 160,5—161,5°. $d_4^{13,1} = 0{,}7910$, entspr. $d_1^{20} = 0{,}785$; $n_\alpha^{13,1} = 1{,}43517$; $n_D^{13,1} = 1{,}43718$; $n_\beta^{13,1} = 1{,}44307$; $n_\gamma^{13,1} = 1{,}44772$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4341$ und $M \times n_D^{20} = 201{,}01$; ber. 202,25; E-Wert $= -1{,}24$.

Ein einheitliches trans-Präparat lag jedenfalls nicht vor, da der Weg von dem trans-1,2,5-Trimethyl-cyclohexanol-4 über das entsprechende Keton und das hieraus erzielte 1,2,4,5-Tetramethyl-cyclohexanol-4 führte. Wie aber der große Minderbetrag des E-Wertes sich gegen unsere positiven E-Werte für cis- wie trans-Verbindung erklärt, steht noch dahin.

V. Methyl-cyclohexanole. $C_7H_{14}O$. M.G. 114,11

28. cis-ortho-Methyl-cyclohexanol.

Käufliches Ortho-Toluidin wurde über das salzsaure Salz gereinigt und sodann über die Diazoverbindung durch Verkochen in ortho-Kresol vom Schm. 29° überführt.

Von diesem o-Kresol wurden 6 g nach Willstätter zum o-Hexahydro-kresol hydriert:

Sdp. $755'' = 170{,}0°$. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9280$; $n_\alpha^{20} = 1{,}46003$; $n_{H_\alpha}^{20} = 1{,}46225$; $n_\beta^{20} = 1{,}46841$; $n_\gamma^{20} = 1{,}47353$.

			M_α	M_{H_α}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 166,87	Gef...	33,68	33,82	0,53	0,85
Ber. f. $C_7H_{14}O$, 6-Ringbdg.	= 167,11	Ber...	33,71	33,85	0,50	0,82
E-Wert	$= -0{,}24$	EM ..	− 0,03	− 0,03	+ 0,03	+ 0,03
		EΣ ..	− 0,03	− 0,03	+ 6%	+ 4%

Für sein Präparat des cis-ortho-Methyl-cyclohexanols gibt Skita[2]) an:

Sdp. = 169,5—170,5°. $d_4^{20} = 0{,}934$; $n_D^{20} = 1{,}4623$; entspr. E-Wert $= -0{,}24$.

29. trans-ortho-Methyl-cyclohexanol.

100 g o-Kresol (Sdp. = 190°, Schm. 27,5°) wurden uns durch die Versuchsabteilung des Tetralinwerkes im Rührautoklaven bei Nickelkontakt hydriert. Das durch Destillation gereinigte Produkt der Hydrierung zeigte folgende Daten:

[1]) A. 420, 108 (1919).
[2]) A. 431, 4 (1923).

Digitized by Google

Sdp. 750″ = 168,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9254$; $n_\alpha^{20} = 1{,}45943$; $n_{He}^{20} = 1{,}46165$; $n_\beta^{20} = 1{,}46771$; $n_\gamma^{20} = 1{,}47284$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 166,79	Gef...	33,74	33,88	0,52	0,84
Ber. f. $C_7H_{14}O$, 6-Ringbdg.	= 167,11	Ber...	33,71	33,85	0,50	0,82
E-Wert	= − 0,32	EM ..	+ 0,03	+ 0,03	+ 0,02	+ 0,02
		EΣ ..	+ 0,03	+ 0,03	+ 4%	+ 2%

Für ein o-Methyl-cyclohexanol geben Wallach und Franke [1]) an:

Sdp. 168—170°. d = 0,921; n_D = 1,4696; entspr. E-Wert = = − 0,95.

Sabatier und Mailhe [2]) nennen folgende Daten:

Sdp. = 164,5—165,5°. $d_4^{14} = 0{,}936$; $n_D^{14} = 1{,}462$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4593$; entspr. E-Wert = − 0,58.

Murat [3]):

Sdp. = 165—166°. $d^{20} = 0{,}9332$; $n_D^{20} = 1{,}461$; entspr. E-Wert = − 0,39.

v. Auwers, Hinterseber und Treppmann [4]) finden für ein aus Kresol durch Hydrierung mit Nickel hergestelltes Präparat:

Sdp. = 167,4—167,6. $d_4^{13,4} = 0{,}9333$; $n_\alpha^{13,2} = 1{,}46352$; $n_D^{13,2} = 1{,}46585$; $n_\beta^{13,2} = 1{,}47180$; $n_\gamma^{13,2} = 1{,}47665$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4629$; entspr. E-Wert = − 0,18.

Skita [5]) gibt für sein trans-Präparat an:

Sdp. = 166,2—166,7°; $d_4^{20} = 0{,}929$; $n_D^{20} = 1{,}4590$; entspr. E-Wert = − 0,62.

30. cis-meta-Methyl-cyclohexanol.

6 g meta-Kresol vom Sdp. 202—203° wurden mit Platinmohr in Eisessig hydriert. Das konstant siedende m-Kresol war aus einem käuflichen Produkt (Raschig) durch mehrfache Destillation herausfraktioniert worden. Die Daten der Polymetylenverbindung sind:

Sdp. 760″ = 175,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9250$; $n_\alpha^{20} = 1{,}45873$; $n_{He}^{20} = 1{,}46086$; $n_\beta^{20} = 1{,}46692$; $n_\gamma^{20} = 1{,}47196$.

---

[1]) A. 329, 375 (1903): Die Meßtemperatur für n und d ist nicht angegeben; vermutlich war sie 20°.

[2]) C. R., 140, 350 (1905). A. ch. [8], 10, 549 (1907).

[3]) A. ch. [8], 16, 108 (1907). A. 410, 275 (1915).

[4]) A. 410, 275 (1915).

[5]) A. 431, 4 (1923).

Digitized by Google

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 166,70					
Ber. f. $C_7H_{14}O$, 6-Ringbdg.	= 167,11	Gef...	33,71	33,84	0,52	0,83
E-Wert	= − 0,41	Ber...	33,71	33,85	0,50	0,82
		EM ..	± 0	− 0,01	+ 0,02	+ 0,01
		EΣ ..	± 0	− 0,01	+ 4%	+ 1%

Ein von Knoevenagel[1]) als cis-Form bezeichnetes m-Methyl-cyclohexanol zeigt folgende Daten:

Sdp. 759″ = 174—175°. $d^{16} = 0{,}9191$; $n_D^{16} = 1{,}4579$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4557$; entspr. E-Wert = − 1,00.

Für sein Präparat von cis-meta-Methyl-cyclohexanol gibt Skita[2]) an:

Sdp. 174,6—175,2. $d_4^{20} = 0{,}922$; $n_D^{20} = 1{,}455$; entspr. E-Wert = − 1,08.

31. trans-meta-Methyl-cyclohexanol.

100 g des gleichen m-Kresols wurden uns durch die Tetralingesellschaft mit Nickel hydriert:

Sdp. 762″ = 174,5—174,7°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9234$; $n_\alpha^{20} = 1{,}45723$; $n_{He}^{20} = 1{,}45931$; $n_\beta^{20} = 1{,}46544$; $n_\gamma^{20} = 1{,}47020$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 166,53					
Ber. f. $C_7H_{14}O$, 6-Ringbdg.	= 167,11	Gef...	33,67	33,80	0,52	0,82
E-Wert	= − 0,58	Ber...	33,71	33,85	0,50	0,80
		EM ..	− 0,04	− 0,05	+ 0,02	± 0
		EΣ ..	− 0,04	− 0,05	+ 4%	± 0%

In der Literatur finden sich für diese Verbindung folgende Angaben:

Knoevenagel[3]):

Sdp. 175—176°. $d^{15} = 0{,}9320$; $n_D^{15} = 1{,}4695$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4672$; entspr. E-Wert = − 0,69.

Wallach[4]):

Sdp. = 175—176°. $d^{19} = 0{,}914$; $n_D^{19} = 1{,}4581$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4576$ u. entspr. E-Wert = − 0,79. (Erhalten durch Reduktion des Ketons mittels Alkohol und Natrium.)

Zelinsky[5]):

Sdp. 750″ = 173—174°. $d_4^{21} = 0{,}9137$; $n_D^{21} = 1{,}4575$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4580$ u. entspr. E-Wert = − 0,73 (ebenfalls durch Reduktion des Ketons erhalten).

[1]) A. 297, 182 (1897).
[2]) l. c.
[3]) A. 289, 142 (1896).
[4]) A. 289, 343 (1896).
[5]) B. 30, 1534 (1897).

Digitized by Google

Kondakow und Schindelmeiser[1]):

Sdp. 764″ = 174°. $d_4^{20} = 0{,}9135$; $n_D^{20} = 1{,}45809$; entspr. E-Wert = — 0,92.

Sabatier und Mailhe[2]):

Sdp. 745″ = 172,5°. $d_4^{12} = 0{,}9336$; $n_D^{12} = 1{,}460$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4564$ u. entspr. E-Wert = — 0,92.

Gutt[3]):

Sdp. 35″ = 91,5—92,5°. $d_4^{20} = 0{,}9144$; $n_D^{20} = 1{,}4555$; entspr. E-Wert = — 1,02 (erhalten aus dem ungesättigten Keton).

Eykmans Nachlaß[4]) nennt ein m-Methyl-cyclohexanol:

$d_4^{13,4} = 0{,}9224$; $n_\alpha^{13,4} = 1{,}45898$; $n_\beta^{13,4} = 1{,}46721$; $n_\gamma^{13,4} = 1{,}47200$.

v. Auwers, Hinterseber und Treppmann[5]) geben für ein von Poulanc Frères bezogenes und mit Semicarbazid gereinigtes Präparat an:

Sdp. 14 = 76—78°. $d_4^{24,6} = 0{,}9179$; $n_\alpha^{24,3} = 1{,}45217$; $n_D^{24,3} = 1{,}45444$; $n_\beta^{24,3} = 1{,}46031$; $n_\gamma^{24,3} = 1{,}46502$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4564$ u. entspr. E-Wert = — 0,92.

Skita[6]) fand für sein trans-Präparat folgendes:

Sdp. = 171,5—172,5°. $d_4^{20} = 0{,}918$; $n_D^{20} = 1{,}458$; entspr. E-Wert = — 0,73.

32. cis-para-Methyl-cyclohexanol.

Durch Kristallisation gereinigtes para-Toluidin (Schm. 44,0°) wurde über die Diazoverbindung in para-Kresol vom Schm. 35° verwandelt. Hiervon wurden 6 g in Eisessiglösung mit Platinkontakt hydriert:

Sdp. 760″ = 175,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9223$; $n_\alpha^{20} = 1{,}45704$; $n_{He}^{20} = 1{,}45926$; $n_\beta^{20} = 1{,}46534$; $n_\gamma^{20} = 1{,}47039$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 166,53	Gef...	33,70	33,84	0,53	0,84
Ber. f. $C_7H_{14}O$, 6-Ringbdg.	= 167,11	Ber...	33,71	33,85	0,50	0,82
E-Wert	= — 0,58	EM ..	— 0,01	— 0,01	+ 0,03	+ 0,02
		EΣ ..	— 0,01	— 0,01	+ 6 %	+ 3%

Für sein entsprechendes Präparat nennt Skita[7]) folgende Konstanten:

Sdp. = 173,5—173,8°. $d_4^{20} = 0{,}920$; $n_D^{20} = 1{,}4592$; entspr. E-Wert = — 0,59.

---

[1]) J. pr. [2], 61, 482 (1900).

[2]) C. R., 140, 351 (1905); A. Ch. [8], 10, 553 (1907).

[3]) B. 40, 2061 (1907).

[4]) Naturkundige Verhandelingen Haarlem [3], 8, 513 (1919). Genannt ist noch eine zweite Bestimmung für 78,1°.

[5]) A. 410, 276 (1915).

[6]) A. 431, 4 (1923).

[7]) l. c.

Digitized by Google

33. trans-para-Methyl-cyclohexanol.

a) Das gleiche, über die Diazoverbindung hergestellte p-Kresol wurde nach Sabatier bei 190—200° hydriert. Nach Entfernung von gleichzeitig entstandenem Kohlenwasserstoff ergaben sich als Konstanten:

Sdp. 760 = 174,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9172$; $n_\alpha{}^{20} = 1{,}45503$; $n_{He}{}^{20} = 1{,}45727$; $n_\beta{}^{20} = 1{,}46336$; $n_\gamma{}^{20} = 1{,}46831$.

$M \times n_{He}{}^{20}$	= 166,30		M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_7H_{14}O$, 6-Ringbdg.	= 167,11	Gef...	33,76	33,90	0,53	0,85
E-Wert	= − 0,81	Ber...	33,71	33,85	0,50	0,82
		EM ..	+ 0,05	+ 0,05	+ 0,03	+ 0,03
		EΣ ..	+ 0,04	+ 0,04	+ 6%	+ 4%

b) Es wurden uns 100 g p-Kresol vom Schm. 34° (Raschig) durch das Versuchslaboratorium der Tetralingesellschaft im Rührautoklaven unter dem Einfluß von Nickel hydriert:

Sdp. 758″ = 174,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9205$; $n_\alpha{}^{20} = 1{,}45523$; $n_{He}{}^{20} = 1{,}45747$; $n_\beta{}^{20} = 1{,}46356$; $n_\gamma{}^{20} = 1{,}46861$.

$M \times n_{He}{}^{20}$	= 166,32		M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_7H_{14}O$, 6-Ringbdg.	= 167,11	Gef...	33,65	33,79	0,53	0,85
E-Wert	= − 0,79	Ber...	33,71	33,85	0,50	0,82
		EM ..	− 0,06	− 0,06	+ 0,03	+ 0,03
		EΣ ..	− 0,05	− 0,05	+ 6%	+ 4%

Von in die trans-Reihe gehörigen Untersuchungen seien erwähnt die Präparate von

Sabatier und Mailhe[1]):

Sdp. 745″ = 172,5—173°. $d_4^{12} = 0{,}924$; $n_D{}^{14} = 1{,}462$. Hieraus $n_D{}^{20} = 1{,}4593$ und entspr. E-Wert = − 0,58.

Haller[2]):

Sdp. = 173—173,5°. $d_4^{20} = 0{,}9170$; $n_D{}^{20} = 1{,}4573$; entspr. E-Wert = − 0,81.

v. Auwers, Hinterseber und Treppmann[3]) (ein von Poulenc Frères bezogenes und vom Ketongehalt befreites Präparat):

Sdp. 12″ = 74,7—75,2°; $d_4^{22,5} = 0{,}9183$; $n_\alpha{}^{22,5} = 1{,}45366$; $n_D{}^{22,5} = 1{,}45594$; $n_\beta{}^{22,5} = 1{,}46160$; $n_\gamma{}^{22,5} = 1{,}46651$. Hieraus $n_D{}^{20} = 1{,}4571$ und entspr. E-Wert = − 0,84.

Skita[4]):

Sdp. = 172,8—173,5°; $d_4^{20} = 0{,}918$; $n_D{}^{20} = 1{,}4586$; entspr. E-Wert = − 0,66.

v. Auwers und Kolligs[5]):

[1]) C. R., 139, 344 (1904).
[2]) Bl. [3], 33, 77 (1905).
[3]) A. 410, 276 (1915).
[4]) A. 431, 4 (1923).
[5]) B. 55, 45 (1922).

Digitized by Google

Sdp. = 172—173°. $d_4^{16,3} = 0{,}9192$; $n_\alpha^{16,3} = 1{,}45742$; $n_{He}^{16,3} = 1{,}45959$; $n_\beta^{16,3} = 1{,}46558$; $n_\gamma^{16,3} = 1{,}47025$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4579$ und entspr. E-Wert = — 0,74.

VI. Methyl-cyclohexanone. $C_7H_{12}O$. M.G. 112,10

34. Ortho-Methyl-cyclohexanon.

a) Aus dem beschriebenen cis-o-Methyl-cyclohexanol wurde durch Oxydation mit Beckmannscher Mischung und folgender Wasserdampfdestillation das Keton erhalten. Sein Semicarbazon vom Schm. 190 diente zur Regeneration der Verbindung:

Sdp. 757″ = 165,0°. $d_4^{20vac} = 0{,}9240$; $n_\alpha^{20} = 1{,}44481$; $n_{He}^{20} = 1{,}44747$; $n_\beta^{20} = 1{,}45332$; $n_\gamma^{20} = 1{,}45845$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 162,27
Ber.f. $C_7H_{12}O$″, 6-Ringbdg.	= 162,54
E-Wert	= — 0,27

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef...	32,28	32,44	0,53	0,85
Ber...	32,19	32,34	0,51	0,82
EM ..	+ 0,09	+ 0,10	+ 0,02	+ 0,03
EΣ ..	+ 0,08	+ 0,09	+ 4%	+ 4%

b) Das Präparat wurde erhalten durch entsprechende Verarbeitung des trans-o-Methyl-cyclohexanols u. wieder über das Semicarbazon vom Schm. 190° gereinigt:

Sdp. 755″ = 165,0°. $d_4^{20vac} = 0{,}9241$; $n_\alpha^{20} = 1{,}44481$; $n_{He}^{20} = 1{,}44747$; $n_\beta^{20} = 1{,}45332$; $n_\gamma^{20} = 1{,}45844$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 162,26
Ber.f. $C_7H_{12}O$″, 6-Ringbdg.	= 162,54
E-Wert	= — 0,28

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef...	32,27	32,44	0,54	0,86
Ber...	32,19	32,34	0,51	0,82
EM ..	+ 0,08	+ 0,10	+ 0,03	+ 0,04
EΣ ..	+ 0,07	+ 0,09	+ 6%	+ 5%

Wallach[1]) gibt folgende Konstanten an:

Sdp. = 165°. $d^{21,5} = 0{,}923$; $n_D^{21,5} = 1{,}4461$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4468$; entspr. E-Wert = — 0,35.

Sabatier und Mailhe[2]) nennen:

Sdp. = 162—163°, $d_4^{13} = 0{,}935$; $n_D^{13} = 1{,}454$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4560$; entspr. E-Wert = — 0,01.

v. Auwers und Lange[3]):

Sdp. = 164—165°. $d_4^{20} = 0{,}924$; $n_D^{20} = 1{,}4493$; entspr. E-Wert = — 0,08.

v. Auwers, Hinterseber und Treppmann[4]) untersuchten ein durch Semicarbazidbehandlung gereinigtes Präparat der Bad. Anilin- u. Sodafabrik:

---

[1]) A. 329, 376 (1903); 346, 251 (1906).
[2]) A. Ch. [8], 10, 527 (1907).
[3]) A. 410, 319 (1915).
[4]) A. 415, 284 (1915).

Digitized by Google

Sdp. 740″ = 167°. $d_4^{15,1} = 0{,}9296$; $n_\alpha^{14,6} = 1{,}44827$; $n_\beta^{14,6} = 1{,}45049$; $n_\beta^{14,6} = 1{,}45653$; $n_\gamma^{14,6} = 1{,}46135$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4481$; entspr. E-Wert = — 0,21.

35. meta-Methyl-cyclohexanon.

a) Das cis-meta-Methyl-cyclohexanol wurde mit Beckmannscher Mischung oxydiert. Das aus Alkohol umkristallisierte Semicarbazon schmolz bei 190°; aus ihm wurde das Keton zurückgewonnen:

Sdp. 755″ = 170,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9182$; $n_\alpha^{20} = 1{,}44270$; $n_{He}^{20} = 1{,}44526$; $n_\beta^{20} = 1{,}45122$; $n_\gamma^{20} = 1{,}45598$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 162,02		M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_7H_{12}O$″, 6-Ringbdg.	= 162,54	Gef...	32,34	32,51	0,54	0,84
E-Wert	= — 0,52	ber...	32,19	32,34	0,51	0,82
		EM ..	+ 0,15	+ 0,17	+ 0,03	+ 2%
		EΣ ..	+ 0,14	+ 0,15	+ 6%	+ 3%

b) Entsprechendes Präparat aus dem trans-m-Methyl-cyclohexanol. Das Semicarbazon vom Schm. 190° diente wieder zur Reinigung.

Sdp. 762″ = 170,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9181$; $n_\alpha^{20} = 1{,}44260$; $n_{He}^{20} = 1{,}44516$; $n_\beta^{20} = 1{,}45112$, $n_\gamma^{20} = 1{,}45598$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 162,01		M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_7H_{12}O$″, 6-Ringbdg.	= 162,54	Gef...	32,34	32,49	0,54	0,84
E-Wert	= — 0,53	Ber...	32,19	32,34	0,51	0,82
		EM ..	+ 0,15	+ 0,15	+ 0,03	+ 0,02
		EΣ ..	+ 0,14	+ 0,14	+ 6%	+ 3%

c) Das Präparat wurde in gleicher Weise aus dem trans-meta-Methyl-cyclohexanol dargestellt:

Sdp. 770″ = 170,0°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9181$; $n_\alpha^{20} = 1{,}44300$; $n_{He}^{20} = 1{,}44536$; $n_\beta^{20} = 1{,}45122$; $n_\gamma^{20} = 1{,}45618$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 162,03		M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_7H_{12}O$″, 6-Ringbdg.	= 162,54	Gef...	32,37	32,52	0,52	0,83
E-Wert	= — 0,51	Ber...	32,19	32,34	0,51	0,82
		EM ..	+ 0,18	+ 0,18	+ 0,01	+ 0,01
		EΣ ..	+ 0,16	+ 0,16	+ 2%	+ 1%

Wallach[1]) fand:

$d^{21} = 0{,}915$; $n_D^{21} = 1{,}4456$; hieraus $n_D^{20} = 1{,}4461$; entspr. E-Wert = — 0,43.

Tiemann u. Schmidt[2]) erwähnen je ein Präparat aus Pulegon (I) und Isopulegon (II):

I. Sdp. = 164°. $d^{20} = 0{,}9115$; $n_D^{20} = 1{,}44305$; entspr. E-Wert = — 0,77. II. Sdp. = 164°. $d^{20} = 0{,}9071$; $n_D^{20} = 1{,}44174$; entspr. E-Wert = — 0,92.

[1]) A. 289, 139 (1896).

[2]) B. 30, 23 (1897).

Digitized by Google

Knoevenagel[1]) beschreibt sein meta-Methyl-cyclohexanon folgendermaßen:

Sdp. 760 = 169—170°. $d_4^{19,3} = 0{,}9213$; $n_D^{19,3} = 1{,}44174$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4413$; entspr. E-Wert = — 0,97.

Sabatier und Mailhe[2]) nennen ein m-Methyl-cyclohexanon folgender Konstanten:

$d_4^{14} = 0{,}930$; $n_D^{14} = 1{,}454$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4513$ u. entspr. E-Wert = + 0,15.

Nametkin[5]) erwähnt:

Sdp. = 168—169°. $d_4^{17} = 0{,}9179$; $n_D^{17} = 1{,}4453$; hieraus $n_D^{20} = 1{,}4439$; entspr. E-Wert = — 0,68.

v. Auwers, Hinterseber und Treppmann[6]) geben die Konstanten für ein aus käuflichem meta-Methyl-cyclohexanol hergestelltes Keton, das über das Semicarbazon gereinigt worden war:

Sdp. 15″ = 60—60,2°. $d_4^{25,2} = 0{,}9139$; $n_\alpha^{25,2} = 1{,}44092$; $n_{He}^{25,2} = 1{,}44313$; $n_\beta^{25,2} = 1{,}44914$; $n_\gamma^{25,2} = 1{,}45394$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4455$ und entspr. E-Wert = — 0,50.

36. para-Methyl-cyclohexanon.

a) In gleicher Weise aus dem cis-para-Methyl-cyclohexanol dargestelltes Keton. Schmelzpunkt des Semicarbazons 191°:

Sdp. 748″ = 171,0°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9130$; $n_\alpha^{20} = 1{,}44099$; $n_{He}^{20} = 1{,}44336$; $n_\beta^{20} = 1{,}44904$; $n_\gamma^{20} = 1{,}45381$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 161,81		M_α	M_{Hc}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_7H_{12}O''$, 6-Ringbdg.	= 162,54	Gef...	32,42	32,57	0,52	0,82
E-Wert	= — 0,73	Ber...	32,19	32,34	0,51	0,82
		EM ..	+ 0,23	+ 0,23	+ 0,01	± 0
		EΣ ..	+ 0,20	+ 0,20	+ 2%	± 0%

b) Das Präparat wurde erhalten durch Oxydation des trans-p-Methyl-cyclohexanols mit Beckmannscher Mischung und über das Semicarbazon vom Schm. 192° gereinigt:

Sdp. 759″ = 171,5°. $d_4^{20\,vac} = 0{,}9128$; $n_\alpha^{20} = 1{,}44099$; $n_{He}^{20} = 1{,}44346$; $n_\beta^{20} = 1{,}44924$; $n_\gamma^{20} = 1{,}45401$.

$M \times n_{He}^{20}$	= 161,82		M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_7H_{12}O''$, 6-Ringbdg.	= 162,54	Gef...	32,43	32,59	0,53	0,83
E-Wert	= — 0,73	Ber...	32,19	32,34	0,51	0,83
		EM ..	+ 0,24	+ 0,25	+ 0,02	+ 0,01
		EΣ ..	+ 0,21	+ 0,22	+ 4%	+ 1%

[1]) A. 297, 155 (1897).
[2]) A. Ch. [8], 10, 527 (1907).
[3]) C. 1910, II, 1377.
[4]) A. 410, 284 (1915).

Digitized by Google

c) Auf die gleiche Weise entstandenes gereinigtes Präparat. Semicarbazon Schm. 192°.

Sdp. 770″ = 171,0°. $d_4^{20vac} = 0{,}9135$; $n_\alpha^{20} = 1{,}44160$; $n_{He}^{20} = 1{,}44406$; $n_\beta^{20} = 1{,}44983$; $n_\gamma^{20} = 1{,}45460$.

			M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M \times n_{He}^{20}$	= 161,89	Gef...	32,44	32,60	+ 0,53	+ 0,83
Ber. f. $C_7H_{12}O''$, 6-Ringbdg.	= 162,54	Ber...	32,19	32,34	+ 0,53	+ 0,82
E-Wert	= − 0,65	EM ..	+ 0,25	+ 0,26	± 0	+ 0,01
		EΣ ..	+ 0,22	+ 0,23	± 0%	+ 1%

Wallach[1]) gibt für das p-Methyl-cyclohexanon folgende Konstanten an:

Sdp. = 169—171°. $d_4^{20} = 0{,}914$; $n_D^{20} = 1{,}4435$. Hieraus E-Wert = − 0,72.

Sabatier und Mailhe[2]) finden:

$d_4^{13} = 0{,}9235$; $n_D^{13} = 1{,}452$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4489$ u. entspr. E-Wert = − 0,16.

Haller[3]) nennt folgende Daten:

Sdp. 760″ = 170°. $d_4^{20} = 0{,}9132$; $n_D^{20} = 1{,}4458$; entspr. E-Wert = − 0,46.

v. Auwers, Hinterseber und Treppmann[4]) untersuchten ein Keton, das aus dem käuflichen p-Methyl-cyclohexanol durch Oxydation erhalten und über sein Semicarbazon gereinigt wurde:

Sdp. 10,5″ = 55,8—56,4°. $d_4^{24,4} = 0{,}9119$; $n_\alpha^{24,4} = 1{,}44092$; $n_D^{24,4} = 1{,}44322$; $n_\beta^{24,4} = 1{,}44918$; $n_\gamma 24{,}4 = 1{,}45413$; Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4452$ und entspr. E-Wert = − 0,53.

v. Auwers und Kolligs[5]) geben für ein auf gleiche Art erhaltenes und gereinigtes Präparat an:

Sdp. 169,2°. $d_4^{19,9} = 0{,}91685$; $n_\alpha^{19,9} = 1{,}44285$; $n_D^{19,9} = 1{,}44509$; $n_\beta^{19,9} = 1{,}45110$; $n_\gamma^{19,9} = 1{,}45595$. Hieraus $n_D^{20} = 1{,}4450$ und entspr. E-Wert = − 0,55.

---

[1]) A. 346, 251 (1905).
[2]) A. Ch. [8], 10, 527 (1907).
[3]) C. R., 157, 743 (1913).
[4]) A. 410, 285 (1915).
[5]) B. 55, 45 (1922).

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie
herausgegeben von Professor Dr. A. Eucken, Breslau

Band 18 Heft 10

Serie A und B

Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen

von

Hermann Ulich

Mit 2 Figuren im Text.

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1926

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1926, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen[1] [2]

Von Hermann Ulich

Inhaltsübersicht

Seite

A. Einleitung 4

B. Der Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und innerer Reibung . . . 6

I. Die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die Bewegung ungeladener Moleküle 6

II. Die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die Bewegung der Ionen 9

1. Theoretische und historische Einleitung 9

2. Die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes im engeren Sinne (gleichbleibendes Lösungsmittel) 12

a) Prüfung durch Zusatz von Nichtelektrolyten 12

b) Prüfung durch Druckänderung 13

c) Prüfung durch Temperaturänderung 14

d) Prüfung durch sehr kurze Stromstöße (M. Wien) 26

e) Zusammenfassung 28

3. Der Gültigkeitsbereich der Waldenschen Regel 29

Anhang: Benutzung der Waldenschen Regel zur Berechnung von Ionenbeweglichkeiten. Numerischer Wert von Ionenbeweglichkeiten in nichtwässerigen Lösungsmitteln 33

C. Der Einfluß der elektrischen Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittel auf die Ionenbeweglichkeit 41

1. Die Wirkung der Solvensdipole auf die Ionenwanderung. Das Solvatationsproblem 41

2. Die Abhängigkeit der Solvatation von den molekularen Eigenschaften 47

Zusammenfassung 55

[1] Rostocker Habilitationsschrift, eingereicht im November 1925.

[2] In der Darstellung werden nur die wichtigsten einschlägigen Arbeiten durch Zitate belegt.

Digitized by Google

A. Einleitung

Unter Ionenbeweglichkeit oder Ionen-Wanderungsgeschwindigkeit versteht man bekanntlich die Geschwindigkeit, die ein Ion unter dem Einfluß der Feldstärke 1 (1 Volt/cm) annimmt, ausgedrückt entweder im Leitfähigkeitsmaß nach Kohlrausch oder in cm/sec. Bezeichnen wir mit l die Beweglichkeit im Kohlrauschschen Maßsystem, mit v die in cm/sec, so sind diese durch die Gleichung verknüpft:

$$v = \frac{1}{F} l,$$

wo F die Faradaysche Konstante (96500 Coulomb) ist. Wir benutzen, wie es auch sonst zumeist üblich ist, das Leitfähigkeitsmaß.

Man kann Ionenbeweglichkeiten nach drei Methoden messen: 1. Durch Beobachtung der Verschiebung einer Flüssigkeitsgrenzschicht im Potentialgefälle, deren Theorie hauptsächlich durch M. v. Laue[1]) entwickelt wurde. Doch ist die Methode schon früher, häufig allerdings nicht in einwandfreier Weise, angewandt und diskutiert worden. Vorbildlich sind die Messungen von Lorenz und Neu[2]), die im Anschluß an die v. Laueschen Darlegungen ausgeführt wurden. Diese Methode ist die einzige, die Ionenbeweglichkeiten unmittelbar liefert, während die beiden anderen immer nur die Summe zweier Beweglichkeiten ergeben. 2. Durch Beobachtung der Diffusion. Hierfür ist die Theorie, die den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeiten und Diffusionskoeffizienten angibt, von Nernst[3]) aufgestellt worden. Neben der folgenden Methode kommt dieser — für den hier verfolgten Zweck — keine Bedeutung zu. 3. Durch Messung der molaren Leitfähigkeit nach Kohlrausch. Um aus den Λ-Werten für Salze die Beweglichkeit der sie zusammensetzenden Ionen zu erhalten, braucht man die Kenntnis der Überführungszahlen. Vielfach leisten für das Folgende die Leitfähigkeitsdaten, welche die Gesetzmäßigkeiten, denen die einzelnen Ionen unterworfen sind, additiv zum Ausdruck bringen, dieselben Dienste wie die Ionenbeweglichkeiten. Wir werden darum von ihnen z. T. noch mehr Gebrauch machen, als von den Ionenbeweglichkeiten selbst, da die Überführungszahlen in den meisten nichtwässerigen Lösungen eine sehr zweifelhafte Größe darstellen, deren Genauigkeit nicht annähernd mit der der Leitfähigkeitsdaten vergleichbar ist. Erst im weiteren Verlauf unserer Erörterungen werden wir den Versuch machen, auch in nichtwässerigen

[1]) M. v. Laue, ZS. f. anorg. Ch. **93**, 329 (1915).
[2]) Lorenz u. Neu, ZS. f. anorg. Ch. **116**, 45 (1921).
[3]) Nernst, ZS. f. phys. Ch. **2**, 613 (1888).

Digitized by Google

Lösungsmitteln eine Anzahl Ionenbeweglichkeiten festzulegen (s. Abschn. B II 3, S. 33 ff.).

Die molare Leitfähigkeit ist eine Funktion der Ionenzahl und -art, sowie der Ionenbeweglichkeit. Die Zahl und Art der Ionen, die aus einem Mol des Salzes entstehen, ist uns mit hinreichender Sicherheit nur in verdünnten Lösungen bekannt, und wir werden uns daher in den folgenden Betrachtungen mit konzentrierten Lösungen, wie auch mit geschmolzenen Salzen oder festen Körpern mit elektrolytischer Leitfähigkeit nicht befassen. Die Ionenzahl kann schwanken infolge von Veränderungen im Dissoziationsgrad, der wiederum eine Funktion der Konzentration und der Dielektrizitätskonstante (DK) ist. Bei nach neuerer Auffassung vollständig dissoziierten Elektrolyten übt das innere Feld auf die Ionenbeweglichkeit eine verlangsamende Wirkung aus, die von denselben Variabeln abhängt, wie der Dissoziationsgrad. Diese Einflüsse zu erörtern, liegt nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit; wir wollen uns im Gegenteil von allen derartigen Störungen frei machen, um die Beweglichkeit als charakteristische Eigenschaft des betreffenden Ions selbst herauszuschälen, und halten darum die beiden Variabeln Dissoziationsgrad und inneres Feld konstant. Dies geschieht am besten durch Verwendung von Leitfähigkeitswerten (und Ionenbeweglichkeiten) für unendliche Verdünnung. Nur in diesem Falle wird uns die molare Leitfähigkeit zu einem Maß der reinen, durch die Anwesenheit anderer Ionen nicht beeinflußten Ionenbeweglichkeit[1]).

Diese selbst ist nun noch allein bedingt durch die Reibungskonstante ρ des Ions gemäß der Gleichung

$$K = \rho\, v.$$

Hier ist K die auf das Ion wirkende Kraft, die nach der Definition der Leitfähigkeits- und Ionenbeweglichkeitszahlen konstant ist. Unsere Aufgabe soll es sein, die Gesetze zu untersuchen, denen die Ionenreibung und damit die Beweglichkeit unterliegt, und zu prüfen, inwieweit sich in ihr spezielle Eigenschaften der Ionen und Lösungsmittelmoleküle ausdrücken.

Die Ionenreibung wird, nachdem wir den Einfluß der umgebenden Ionen ausgeschaltet haben, hauptsächlich beeinflußt durch die Größe des Ions, die innere Reibung des Mediums und die elektrische Wechselwirkung mit seinen Molekülen. Um weitere Schlüsse ziehen zu können, muß uns vor allem die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der inneren Reibung bekannt sein, eine Aufgabe, der ein erheblicher Teil der vorliegenden Arbeit

[1]) Bei vollständig dissoziierten Elektrolyten sind auch sehr hohe, aber experimentell noch unmittelbar zugängliche Verdünnungen zu Vergleichszwecken geeignet und können darum mit herangezogen werden.

Digitized by Google

gewidmet ist. Erst danach können wir in die Diskussion der elektrischen Wechselwirkungen und ihrer Einflüsse auf die Ionenwanderung eintreten, was uns zugleich auf den Einfluß der speziellen Ioneneigenschaften hinführen wird.

B. Der Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und innerer Reibung

I. Die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die Bewegung ungeladener Moleküle

Für die langsame stationäre Bewegung einer Kugel in einer unendlich ausgedehnten reibenden inkompressiblen Flüssigkeit gilt das Stokessche Gesetz:

$$K = 6\pi\eta r v \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeutet K die konstante, die Kugel bewegende Kraft, v die unter ihrer Einwirkung nach einiger Zeit erreichte konstante Geschwindigkeit; r ist der Radius der Kugel, η der Koeffizient der inneren Reibung des Mediums. Die Reibungskonstante ρ ist also in diesem speziellen Falle gleich $6\pi\eta r$; es wird bei der Veränderung irgendeiner Zustandsvariabeln x (z. B. Temperatur)

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dx} = -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dx},$$

Konstanz des Radius vorausgesetzt (oder, bei Einführung der Fluidität $\varphi = \frac{1}{\eta}$:

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dx} = \frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dx},$$

d. h. der x-Koeffizient der Wanderungsgeschwindigkeit ist gleich dem x-Koeffizienten der Fluidität).

Die Bedingungen, unter denen diese Formel streng gilt, sind ausführlich untersucht worden und haben namentlich eine zusammenfassende Darstellung durch Weyssenhoff[1]) gefunden; in Anlehnung an diesen hat auch R. Lorenz[2]) diese Frage in für unseren Zweck genügender Ausführlichkeit behandelt. Es kann daher hier von einer eingehenden Diskussion darüber abgesehen werden. Wir wollen nur den für uns wichtigsten Punkt hervorheben: An der Oberfläche der Kugel muß eine von dieser mitgerissene Schicht des Mediums haften, oder mit anderen Worten: Zwischen Kugel und Flüssigkeit soll keine „Gleitung" bestehen.

[1]) Weyssenhoff, Ann. d. Phys. **62**, 1 (1920).

[2]) R. Lorenz, „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit", Leipzig 1922, S. 197 bis 203.

Digitized by Google

Je weniger sich das Medium der Kugel gegenüber als Kontinuum auffassen läßt, also mit abnehmender Größe der Kugel oder abnehmender Dichte des Mediums (Gase), desto mehr wird die Erfüllung dieser Bedingung in Frage gestellt. Für ideale Gase hat Cunningham[1]) ein korrigiertes Gesetz abgeleitet von der Form:

$$K = \frac{6\pi\eta r v}{1 + A \cdot \frac{L}{r}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Hier ist L die freie Weglänge der Gasmoleküle, A eine Konstante, deren theoretischer Wert nach Zerner = 1,575 beträgt. Die Korrektur wird merklich, sobald r nicht mehr groß gegen L ist.

$$-\frac{1}{v}\frac{dv}{dx} = \frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dx}$$

ist dann nicht mehr gleich $\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dx}$, da L eine weitere Variabele ist[2]).

Während sich diese Formel bei Versuchen in verdünnten Gasen zu bewähren scheint[3]), ist ihre exakte Prüfung in Flüssigkeiten schwer durchführbar und noch nicht versucht worden. Handelt es sich, wie bei uns, um „Kugeln" molekularer Dimension, die sich durch Flüssigkeiten bewegen, und stellen wir uns unter L Strecken von etwas kleinerer Größenordnung als dem mittleren Abstand der Flüssigkeitsmoleküle vor[4]), so müßte man allerdings annehmen, daß r vielfach durchaus nicht groß gegen L ist, und daß wir unter Umständen weit von dem Gültigkeitsbereich des Stokesschen Gesetzes entfernt wären.

Lenard (l. c. S. 686 Anm. 1 und S. 711) bestreitet die Anwendbarkeit der Cunninghamschen Formel für Flüssigkeiten und erkennt für Teilchen bis herab zur sechsfachen Größe der Mediumsmoleküle das Stokessche Gesetz in seiner einfachen Form als gültig an. Unterhalb dieser Größe aber lehnt er die Heranziehung hydrodynamischer Reibungsformeln überhaupt ab, und verwendet rein gaskinetische Formeln unter Berücksichtigung

---

[1]) Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 357 (1910); Zerner, Phys. ZS. **20**, 546 (1919); Lenard, Ann. d. Phys. **61**, 687 (1920).

[2]) Variiert die freie Weglänge wenig mit x (z. B. ist sie bei Flüssigkeiten von der Temperatur nur wenig abhängig), dann kommt allerdings der Unterschied gegen die Stokessche Formel hier kaum zum Ausdruck.

[3]) Vgl. z. B. Zerner (l. c.) und I. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439 (1925). Der Zahlenfaktor A wird allerdings kleiner gefunden und ist auch nicht ganz konstant.

[4]) Nach Lenard, Ann. d. Phys. **61**, 707 (1920) ist bei allen Flüssigkeiten, deren Dichte die kritische wesentlich übertrifft, der mittlere Abstand der Moleküle nicht weit verschieden von ihrem Durchmesser; dagegen beträgt die freie Weglänge nur einen Bruchteil (0,3 bis 0,08) des Radius dieser Moleküle.

Digitized by Google

der verschiedenartigen Möglichkeiten der Molekülzusammenstöße. Von grundlegender Bedeutung sind dabei die Voraussetzungen (l. c. S. 689 f.), daß 1. die Zeiten, wo das wandernde Teilchen mit Flüssigkeitsmolekülen zusammenstößt („Stoßzeiten"), verschwindend kurz sind gegen die Zeiträume, wo es ungestört dem Einfluß der beschleunigenden Kraft unterliegt, und 2. daß die Bewegung der Mediumsmoleküle durch das Teilchen nur beim Stoß selbst, nicht aber durch „Fernwirkung" beeinflußt wird. Ob solche Annahmen bei der Bewegung von Atomen und Molekülen in Flüssigkeiten überhaupt zulässig sind, erscheint von vornherein nicht sicher. Daß sie aber vor allem für Ionen wohl schwerlich Gültigkeit haben können, obwohl Lenard seine Anschauungen auch auf solche ausgedehnt wissen will, werden wir später (S. 28 u. 44) erörtern.

R. Lorenz[1]) jedenfalls erhebt, zwar ohne die Arbeiten Lenards zu zitieren, gegen diese Anwendung gaskinetischer Begriffe auf Flüssigkeiten ganz allgemein Einspruch. Nach ihm kann man die Flüssigkeiten für die hier besprochenen Vorgänge doch als Kontinua auffassen, weil sich — wie wir seine Darlegungen kurz zusammenfassen können — ihre Moleküle nie aus der gegenseitigen Wirkungssphäre entfernen.

Angesichts solcher sich schroff entgegenstehender Anschauungen, die sich noch durch weitere Beispiele vermehren ließen, scheint es, als ob man aus theoretischen Gesichtspunkten allein gegenwärtig noch nichts Sicheres über Gültigkeit oder Nichtgültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die Wanderung von ungeladenen Teilchen molekularer oder atomarer Größe in Flüssigkeiten auszusagen vermöchte. (Daß vielfach erhebliche Abweichungen von der Kugelgestalt auftreten werden, lassen wir allgemein unberücksichtigt. Der „Radius", den wir einem solchen Gebilde zuschreiben, ist eine zwar fiktive, immerhin aber charakteristische Größe.)

Was hat nun das Experiment gelehrt über die Gültigkeitsgrenze des Stokesschen Gesetzes bei abnehmender Teilchengröße? Die Möglichkeit zu seiner experimentellen Prüfung an sehr kleinen ungeladenen Teilchen wurde gegeben durch die grundlegenden Arbeiten von A. Einstein über die Brownsche Bewegung[2]), wo unter Zugrundelegung des Stokesschen Gesetzes die Formel

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

für den Diffusionskoeffizienten D abgeleitet wurde (N = Loschmidtsche Zahl, R und T wie gewöhnlich). Es ist bekannt, wie ausgezeichnet sich die Einsteinsche Gleichung (und damit das Stokessche Gesetz) an mikroskopisch und ultramikroskopisch noch sichtbaren Teilchen bewährt hat.

[1]) L. c. S. 203.

[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 549 (1905) und später; ferner ZS. f. Elekt.-Ch. **14**, 237 (1908); s. a. Ostwalds Klassiker Nr. 199.

Digitized by Google

Einstein selbst hat auch den ersten Versuch gemacht, sie auf noch kleinere Körper anzuwenden und hat mit ihrer Hilfe den Radius der Zuckermoleküle berechnet und von der zu erwartenden Größe gefunden. Doch scheint man sich hier nahe der Grenze der Gültigkeit zu befinden. Wir erwähnen als Beleg dafür von späteren Arbeiten auf diesem Gebiete die von Dummer[1]) und von Cohen und Bruins[2]). Der erstere untersuchte einige gelöste Stoffe (Nichtelektrolyte) je in mehreren Lösungsmitteln und erhielt dabei nach der Einsteinschen Formel, mit steigender Molekulargröße des Lösungsmittels im allgemeinen abnehmende Radien; offenbar treten hier also Abweichungen vom Stokesschen Gesetze auf. Cohen und Bruins maßen in besonders präziser Weise den Diffusionskoeffizienten eines einzigen gelösten Stoffes in gleichbleibendem Lösungsmittel bei mehreren Temperaturen. Die verwendeten Substanzen, Tetrabromäthan gelöst in Tetrachloräthan, gaben die Gewähr, daß die Dimensionen der gelösten Moleküle und derjenigen des Lösungsmittels sich sehr nahe standen (Molvolumina 116 und 106 ccm), und also die Bedingungen für die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes besonders ungünstig waren. Es wurde in der Tat auch eine Inkonstanz des nach der Einsteinschen Formel berechneten Radius festgestellt, die die Fehlergrenzen überstieg. Doch beträgt die Änderung von r nach Gleichung (3) berechnet nur 3%, während die Viskositäten bis auf 45% des Anfangswertes abfallen.

Daß auch unter scheinbar ungünstigen Verhältnissen die Abweichungen vom Stokesschen Gesetz nicht groß sein können, bestätigen die Diffusionsmessungen von Mayer und Wogau an Alkalimetallen in Quecksilber. Diese ergeben nämlich, nach der Einsteinschen Formel ausgewertet, brauchbare Ionenradien[3]). Im ganzen dürfen wir wohl den zusammenfassenden Schluß ziehen, daß nach der bisherigen Erfahrung das Stokessche Gesetz für die Bewegung ungeladener Teilchen, die nahezu von derselben Größe sind wie die Moleküle des Lösungsmittels, zwar nicht exakt, aber doch angenähert gilt. Ob die Abweichungen durch Anbringung der Cunninghamschen Korrektur wiedergegeben werden können, ist aber noch nicht geklärt.

II. Über die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die Wanderung der Ionen

1. Theoretische und historische Einleitung

Bei der Bewegung von Ionen in reibenden Flüssigkeiten liegen die Verhältnisse wesentlich anders als für ungeladene Moleküle. Da nämlich

[1]) Dummer, ZS. f. anorg. Ch. **109**, 31 (1919).
[2]) Cohen u. Bruins, ZS. f. phys. Ch. **103**, 404 (1923).
[3]) Vgl. R. Lorenz, „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit", S. 245.

Digitized by Google

die meisten Flüssigkeiten aus Dipolmolekülen bestehen oder — soweit dies nicht der Fall ist — durch die Einwirkung des starken elektrischen Ionenfeldes in ihnen solche gebildet werden, wird eine elektrische Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Dipolen stattfinden, die auch die Fortbewegung der Ionen beeinflußt. Die eingehendere Erörterung dieser mit unter den Begriff „Solvatation" fallenden Erscheinungen soll im Abschnitt C 1 erfolgen. Hier soll zunächst rein empirisch untersucht werden, ob auch für Ionen ein Bewegungsgesetz von der Form des Stokesschen gilt, derart also, daß die Reibungskonstante ρ nur proportional der inneren Reibung variiert, aber sonst keinen verändernden Einflüssen unterliegt. Dies würde bedeuten, daß die eben erwähnten elektrischen Wirkungen höchstens die Größe des in die Stokessche Formel einzusetzenden Parameters r beeinflussen, und zwar in konstantem Betrage. Man müßte ihnen also — wo es überhaupt notwendig ist — dadurch genügend Rechnung tragen können, daß man dem Ion statt seines wahren Radius einen anderen, ev. fiktiven[1]), den des „solvatisierten" Ions zuschriebe.

Daß dies nicht allgemein der Fall sein kann, ist von vornherein wahrscheinlich. Namentlich bei Übertragung des Ions in andere Medien, in geringerem Betrage auch bei Temperaturänderungen, werden die elektrischen Verhältnisse so geändert werden, daß ihr variabler Einfluß auf die Ionenbeweglichkeit neben dem der Viskosität sehr wohl in Erscheinung treten kann. (Wir werden allerdings sehen, daß Temperaturänderungen in Wirklichkeit meist nur von geringem Einfluß sind.)

Zu dieser Frage sind bereits zahlreiche wichtige Arbeiten erschienen, so daß hier zunächst ein ganz kurzer historischer Überblick gegeben sei; sodann soll eine ausführliche Sichtung des bisher zur Verfügung stehenden experimentellen Materials folgen.

Die bei weitem größte Bedeutung kommt den umfangreichen Untersuchungen von P. Walden und R. Lorenz zu. Bereits im Jahre 1906 stellte Walden fest[2]), daß sich die Grenzleitfähigkeiten des Salzes $N(C_2H_5)_4J$ in einer großen Zahl organischer Lösungsmittel zueinander umgekehrt wie die Viskositäten verhalten (oder $\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{const.}$), und er hat dieses Gesetz in späteren Veröffentlichungen[3]) noch durch weiteres sehr reichhaltiges Material belegt. Man sieht leicht, daß die Formel $\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{const.}$

[1]) Die Bornsche „elektrodynamische Theorie" der Ionenbeweglichkeit (Born, ZS. f. Phys. 1, 221 (1920); R. Lorenz, ZS. f. Elekt.-Ch. 26, 424 (1920), „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit", S. 221ff.) bestritt die reale Existenz der Wasserhüllen und hielt die ins Stokessche Gesetz einzuführenden Radien für rein fiktive Größen.

[2]) P. Walden, ZS. f. phys. Ch. 55, 207 (1906).

[3]) Siehe z. B. ZS. f. phys. Ch. 78, 271 (1911), ZS. f. anorg. Ch. 113, 85, 113 (1920). Zusammenfassung im „Leitvermögen der Lösungen" Teil I, S. 120—150.

Digitized by Google

aus der Gleichung des Stokesschen Gesetzes (1) folgt für r = const. (neben dem definitionsgemäßen K = const.).

Die seit 1910 erschienenen[1]) Arbeiten von R. Lorenz, die sich auf wässerige Läsungen beschränken, haben zum Gegenstand die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten aus den anderweit ermittelten Ionenradien mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes und deren Vergleich mit den experimentell gefundenen. Hierbei wurden vor allem bei einwertigen organischen und bei anorganischen komplexen Ionen sehr befriedigende Resultate erzielt, während bei den einfacheren anorganischen Ionen die Übereinstimmung aufhört.

An Arbeiten aus den letzten Jahren sind noch einige von Walden und seinen Schülern[2]) zu nennen, in denen der Versuch gemacht wird, die älteren Untersuchungen von Walden über die Konstanz des Produktes $\Lambda_\infty \cdot \eta$ auf ein größeres Temperaturintervall auszudehnen und ihre Exaktheit nach Möglichkeit zu steigern.

Wenn auch anderseits schon viel früher bekannt war, daß die Temperaturkoeffizienten[3]) der Beweglichkeiten zahlreicher Ionen in wässeriger Lösung nicht mit dem der Fluidität des Wassers übereinstimmen (was bei Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes der Fall sein müßte (s. S. 6), so ist doch durch die angeführten Arbeiten mit Sicherheit nachgewiesen worden, daß das Stokessche Gesetz für die Ionenwanderung eine große Bedeutung besitzt, und wahrscheinlich hier sogar einen ausgedehnteren Geltungsbereich hat, als bei der Diffusion ungeladener Moleküle. Jedoch sind die Grenzen seiner Gültigkeit noch nicht bekannt, und es erscheint daher wichtig, diese Frage durch eine Durchsicht des ganzen bisher bekannt gewordenen Materials zu klären.

Es wird sich hierbei vor allem darum handeln, die Gültigkeit des Gesetzes $l \cdot \eta$ = const. und die Gleichheit oder Ungleichheit der T.K.[3]) der Beweglichkeit (Leitfähigkeit) und Fluidität zu prüfen, also auf dem von Walden eingeschlagenen Weg zu bleiben, während eine erneute Berechnung von Beweglichkeiten aus den doch nur in weiten Grenzen bekannten Ionenradien nicht über die Resultate der erschöpfenden Lorenzschen Arbeiten hinausführen könnte.

Wie oben schon angedeutet, können wir im allgemeinen nur bei gleichbleibendem Lösungsmittel erwarten, daß sich den elektrischen Einflüssen auf die Ionenbeweglichkeit lediglich durch Einführung eines (ev. fiktiven)

[1]) R. Lorenz, ZS. f. phys. Ch. **73**, 252 (1910), R. Lorenz u. Posen, ZS. f. anorg. Ch. **94**, 265 (1916) usw. Zusammenfassend dargestellt in dem Buche „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit".

[2]) Walden u. Ulich, ZS. f. phys. Ch. **106**, 49 u. **107**, 219 (1923); Walden, Ulich u. Laun, ZS. f. phys. Ch. **114**, 275 (1924); Walden u. Ulich, ZS. f. phys. Ch. **114**, 297 (1924).

[3]) „Temperaturkoeffizient" wird im folgenden T.K. abgekürzt.

Digitized by Google

konstanten Solvatationsradius Genüge tun läßt, da in den verschiedenen Medien ganz verschiedenartige Solvatationsverhältnisse herrschen müssen. Wir werden daher das Stokessche Gesetz als erfüllt ansehen, wenn ein Ion in einem gegebenen, gleichbleibenden Lösungsmittel bei gewissen Änderungen der Zustandsvariabeln seine Beweglichkeit proportional der Fluidität ändert. Von besonderer Bedeutung wird es aber sein, wenn wir finden, daß Ionen auch beim Übergang in andere Medien in ihrer Wanderungsgeschwindigkeit lediglich durch die Viskositätsänderung beeinflußt werden, ohne daß gleichzeitig der Radius ein anderer wird. Es erscheint wohl berechtigt, diesen wichtigen Spezialfall, der viel mehr erfüllt, als das Stokessche Gesetz fordert, mit einem besonderen Namen zu belegen. Wir wollen in solchem Falle von einer Bestätigung der „Waldenschen Regel" sprechen, da es Walden war, der die Erfüllung dieser Gesetzmäßigkeit zum ersten Male experimentell exakt nachwies, ihre große Bedeutung durch umfangreiche Arbeiten aufdeckte und wichtige Nutzanwendungen darauf aufbaute. Die Waldensche Regel ist also das Stokessche Gesetz, angewandt auf ein gegebenes Ion in wechselnden Lösungsmitteln; es erweist sich als gültig entweder für nicht oder überall in gleichem Grade solvatisierte Ionen. Es soll im folgenden an der Hand des experimentellen Materials zunächst die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes im engeren Sinne (in gleichbleibendem Lösungsmittel), dann die der Waldenschen Regel untersucht werden.

Wir beschränken uns dabei auf Leitfähigkeitsdaten, da Diffusionsmessungen an Elektrolyten ihnen gegenüber nichts Neues bieten. Nernst zeigte bereits bei Aufstellung seiner Diffusionstheorie, daß sich in genügend verdünnten Lösungen starker Elektrolyte die Diffusionskoeffizienten sehr genau aus den Ionenbeweglichkeiten berechnen lassen[1]). Auch die durch Beobachtung von Grenzverschiebungen im elektrischen Feld direkt ermittelten Ionenbeweglichkeiten spielen neben den Leitfähigkeitsdaten keine selbständige Rolle.

Viskositätsänderungen einer gegebenen Elektrolytlösung können hervorgerufen werden, 1. durch Zusatz von Nichtelektrolyten, 2. durch Druck-, 3. durch Temperaturänderung. Die einzelnen Möglichkeiten seien im folgenden durchgegangen.

2. Die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes im engeren Sinne (gleichbleibendes Lösungsmittel)

a) Prüfung durch Zusatz von Nichtelektrolyten

Diese Methode der Viskositätsänderung zur Prüfung des Stokesschen Gesetzes ist die bedenklichste. Wir wissen bei ihr nämlich nicht, bis zu

[1]) Vgl. Nernst, „Theoretische Chemie", 8. bis 10. Aufl., S. 429.

Digitized by Google

welchem Grade die durch makroskopische Beobachtung festgestellte Viskositätsänderung auch für die Ionenwanderung maßgebend ist. Lösen wir z. B. Zucker in Wasser zu einer verdünnten Lösung auf, so wird in den Zwischenräumen zwischen den Zuckermolekülen noch nahezu die Viskosität des reinen Wassers erhalten bleiben, so daß das Medium in bezug auf die Zähigkeit inhomogen wird. Die von uns z. B. nach der Ausflußmethode gemessene Viskosität stellt dann einen Mittelwert dar, der für die Ionen nicht zu gelten braucht; normalerweise werden diese weniger durch den Zusatz behindert werden als die ausfließende Flüssigkeit. Das kommt besonders deutlich zum Ausdruck, wenn der zugesetzte Nichtelektrolyt ein kolloider Stoff ist. Bekanntlich ist die Diffusion und Leitfähigkeit vieler Salze in Gelen von der in reinem Wasser nur unerheblich verschieden. Es läßt sich aber erwarten, daß der Einfluß des zugesetzten Nichtelektrolyten auf die Ionenbeweglichkeit um so größer ist, je kleiner seine Moleküle und je größer die Ionen sind, eine Erwartung, die durch das Experiment bestätigt wird. Ferner werden spezifische Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den zugesetzten Molekülen eine erhebliche Rolle spielen, ebenso eine Änderung der Ionensolvatation durch die mit dem Zusatz verbundene Aktivitätsänderung des Solvens. Aus den wenigen Experimentalarbeiten, die auf diesem Gebiet ausgeführt wurden, ist die Kompliziertheit der hier vorliegenden Verhältnisse deutlich zu erkennen[1]). Irgendwelche Aufschlüsse zu unserem Thema sind von hier aus nicht zu erhoffen. Bemerkenswert ist nur und spricht für die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes, daß in günstigen Fällen, d. h. bei verhältnismäßig kleinem Volumen der zugesetzten Moleküle, die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der Viskosität abnimmt, so nach Green in wässerigen Lösungen von $CuSO_4$ bei Glycerinzusatz, von NaOH, KCl, $LiNO_3$ bei Zugabe von Carbamid oder Pyridin.

b) Prüfung durch Druckänderung

Bei der zweiten Methode, die in einer Änderung der Viskosität als Funktion des Druckes besteht, werden an maßgebenden Faktoren für die Leitfähigkeit neben der Ionenreibung noch die Konzentration und DK geändert. (Außerdem bei schwachen Elektrolyten der Dissoziationsgrad.) In genügend verdünnten Lösungen bleibt, nach rechnerischer Berücksichtigung der Konzentrationsänderung, nur der Einfluß der Reibung ρ übrig:

$$\frac{1}{\Lambda}\frac{d\Lambda}{dp} = -\frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dp}.$$

Nach älteren Untersuchungen Röntgens und Tammanns kommt eine

[1]) Arrhenius, ZS. f. phys. Ch. 9, 487 (1892); Green, Journ. Chem. Soc. 93, 2049 (1908) u. a.

Digitized by Google

besondere Wichtigkeit denen der Tammannschüler Körber und Schmidt[1]) zu. Leider sind die des letzteren — in nichtwässerigen Lösungen — nicht bis zu so hohen Verdünnungen durchgeführt worden, daß der Einfluß der DK-Änderung auf das innere Feld (Dissoziationsgrad) und damit auf die Leitfähigkeit mit Sicherheit vernachlässigt werden darf. Außerdem ist in den nichtwässerigen Lösungen weder der Viskositäts- noch teilweise auch der Konzentrationseffekt bekannt, so daß eine quantitative Auswertung der interessanten Resultate für unsere Zwecke unmöglich ist. Dagegen läßt sich aus den Messungen Körbers an wässerigen Lösungen starker anorganischer Elektrolyte (KCl, NaCl, KBr, NaBr, KJ, NaJ, LiCl, HCl), — bei denen leider auch der Ermittelung der Λ_∞-Werte keine Beachtung geschenkt wurde, — wenigstens soviel mit Sicherheit entnehmen, daß die Änderung der Leitfähigkeit mit dem Druck auch in den verdünntesten Lösungen bei diesen Stoffen untereinander nicht übereinstimmt und sich von der Änderung der Fluidität mit dem Druck z. T. erheblich unterscheidet, und zwar kann $\frac{1}{\Lambda}\frac{d\Lambda}{dp}$ sowohl größer als auch kleiner als $\frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dp}$ sein. Das Vorzeichen bleibt jedoch allgemein erhalten: Zuerst Zunahme der Fluidität und Leitfähigkeit mit dem Druck, dann Durchgang durch ein Maximum und weiterhin Abnahme. Bei nichtwässerigen Lösungen, wo diese Anomalie der Fluiditätskurve nicht besteht, fehlt sie auch im Verlauf der Leitfähigkeiten.

Das Stokessche Gesetz gilt hier also nicht. Jedoch besteht mit dem T.K. der Leitfähigkeit keine Beziehung, und man kann nicht etwa sagen, daß die Salze, die bei den T.K. der Leitfähigkeit die größte Abweichung vom Stokesschen Gesetz zeigen (s. später), dies auch beim Druckkoeffizienten täten[2]). Mehr als diese beiden negativen Aussagen läßt sich auch aus den Körberschen Messungen für unseren Zweck nicht schöpfen, und es wäre dringend zu wünschen, daß in dieser Richtung bald weiter gearbeitet würde, weil gerade der Vergleich der Effekte, die man durch Viskositätsänderung als Funktion der Temperatur und als Funktion des Druckes erhält, wichtige Aufschlüsse erwarten läßt.

c) Prüfung durch Temperaturänderung

Die dritte Möglichkeit der Viskositätsänderung liegt in der Temperaturvariation. Hier verfügen wir über ein umfangreiches Versuchsmaterial.

---

[1]) Körber, ZS. f. phys. Ch. **67**, 212 (1909); E. W. Schmidt, ZS. f. phys. Ch. **75**, 305 (1911); s. a. Tammann, ZS. f. Elekt.-Ch. **16**, 592 (1910).

[2]) Während bei Druckänderung die Abweichungen vom Stokesschen Gesetz die folgende Reihenfolge einnehmen: H^+, Li^+, K^+, Na^+. ist die Reihenfolge der Abweichungen bei Temperaturänderung: H^+, K^+, Na^+, Li^+.

Digitized by Google

Um dieses einheitlich zu gestalten, habe ich alle verwendeten Grenzleitfähigkeiten (Λ_∞) neu ermittelt[1]) durch graphische Extrapolation nach dem Quadratwurzelgesetz, das seit den Debye-Hückelschen Arbeiten zugleich die rationellste und bequemste Grundlage darstellt. Diese Maßregel bedingt, daß zur Extrapolation nur Meßreihen benutzt wurden, die bis zu hohen Verdünnungen reichen und einen erheblichen Grad von Genauigkeit besitzen. Messungen von Autoren, die in wiederholten Widerspruch mit sonst als zuverlässig bekannten Daten kommen, wurden möglichst vermieden.

Daneben wurde nach Möglichkeit auch das für unsere Zwecke weniger geeignete Material der bei endlicher Verdünnung durch Untersuchung in engem Temperaturbereich gewonnenen Leitfähigkeits-Temperaturkoeffizienten (T.K.$_\Lambda$) mit herangezogen. Bei ihrer Betrachtung ist immer im Auge zu behalten, daß sie konzentrationsabhängig sind, so daß Gesetzmäßigkeiten, die bei unendlicher Verdünnung herrschen, in ihnen nur verschleiert zum Ausdruck kommen. Eine umfangreiche Zusammenstellung von T.K.$_\Lambda$-Werten in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen gibt Walden, „Leitvermögen" I, 61ff.

1. Wasser

Hauptsächlich durch die Kohlrauschschen Messungen an wässerigen Salzlösungen ist bekannt geworden, daß deren T.K.$_\Lambda$ keineswegs immer untereinander und mit dem T.K. der Fluidität übereinstimmen. Vielmehr besteht nach Kohlrausch ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Größe der Ionenbeweglichkeit und ihrem T.K., dergestalt, daß die schnelleren Ionen die kleineren T.K. besitzen. Die Frage, ob es im Wasser überhaupt Ionen gibt, die dem Stokesschen Gesetz gehorchen, wurde zuerst durch die oben (S. 11) angeführten Arbeiten von R. Lorenz angeschnitten und z. T. bejaht; durch genaue Untersuchung in großem Temperaturbereich (0—100°) erbrachten sodann auch Walden nnd Ulich[2]) einen positiven Nachweis. Bei der letztgenannten Experimentalarbeit ergab sich überraschender Weise, daß auch kleine anorganische Ionen, nämlich Li^+ und JO_3^- zu dieser Gruppe gehören. Trotzdem ist es auch heute noch die große Mehrzahl gerade der bekanntesten anorganischen Ionen, die typische Abweichungen vom Stokesschen Gesetz aufweisen; zu ihnen gehören z. B.: K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+, Cl^-, Br^-, J^-, ClO_3^-, BrO_3^-, ClO_4^-, NO_3^- usw. Für andere, namentlich die mehrwertigen Ionen, ist die Zugehörigkeit zweifelhaft, wie aus dem folgenden hervorgehen wird.

---

[1]) Mit einigen Ausnahmen, wo Grenzwerte, die nach diesem Gesetz erhalten waren, schon vorlagen (Messungen von Kohlrausch und Frazer u. Hartley).

[2]) Walden u. Ulich, ZS. f. phys. Ch. **107**, 219 (1923).

Digitized by Google

Wir bringen zunächst in Tabelle 1 Λ_∞- und $\Lambda_\infty \cdot \eta$-Werte einiger Salze, die in größerem Temperaturbereich untersucht wurden, und zwar zuerst von zwei Salzen, für die das Stokessche Gesetz nicht gilt, dann von drei Salzen, für die es sehr annähernd erfüllt ist; sodann in Tabelle 2 eine Anzahl von Ionenbeweglichkeiten, und zwar wiederum drei Beispiele für Nichterfüllung des Gesetzes, sodann positive oder zweifelhafte Fälle. Die beigesetzten Ziffern verweisen auf die Autoren, nach deren Messungen die Λ_∞ extrapoliert wurden; diese sind hinter Tabelle 1 zusammengestellt. Die Viskositäten sind der kritischen Zusammenstellung von Bingham und Jackson[1]) entnommen.

Aus den Tabellen ergibt sich, daß Li^+- und $N(C_2H_5)_4{}^+$-Pikrat, sowie die Ionen Li^+, $N(C_2H_5)_4{}^+$, $N(CH_3)_3 \cdot (C_7H_7)^+$, $JO_3{}^-$, CH_3COO^-, Pikrat$^-$, Tartrat^{--}, vielleicht auch Pb^{++} und $SO_4{}^{--}$ ein innerhalb der Fehlergrenzen konstantes Produkt liefern, also dem Stokesschen Gesetz

Tabelle 1

Ion	$t =$ / $\eta =$	0° 0,01792	10° 0,01308	18° 0,01056	25° 0,00894	100° 0,00284	156° 0,00176	$\Lambda \cdot \eta$ im Mittel
KNO_3	Λ_∞	80,5[4])	—	126,46[2])	146,5[12])	385,0[4])	—	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta$	1,442	—	1,337	1,310	1,092	—	—
NaCl	Λ_∞	67,3[4])	—	108,89[2])	127,6[5])	360,5[3])[4])	556	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta$	1,207	—	1,150	1,140	1,024	0,98	—
Na-Acetat	Λ_∞	—	63,0[1])	77,5[1])[2])[3])	90,5[1])	282[3])	455[3])	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta$	—	0,824	0,818	0,809	0,80	0,80	0,81 (abnehmend)
Li-Pikrat	Λ_∞	34,0—34,5[4])	—	58,15[4])[26])	—	211[4])	—	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta$	0,610—0,619	—	0,614	—	0,60	—	0,610
$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	Λ_∞	31,0[4])	—	53,38[4])[26])	—	197	—	
	$\Lambda_\infty \cdot \eta$	0,556	—	0,563	—	0,56	—	0,560

Beobachter: [1]) Lorenz und Osswald; [2]) Kohlrausch und Mitarbeiter; [3]) Noyes und Mitarbeiter; [4]) Walden und Ulich; [5]) Lorenz und Michael; [6]) Washburn und Mac Innes; [7]) Hartley, Thomas und Applebey; [8]) Déguisne; [9]) Hantzsch; [10]) Bredig; [11]) Philip und Courtman; [12]) Schaller; [13]) Hunt; [14]) Whetham; [15]) Krannhals; [16]) Franke; [17]) Randall und Vanselow; [18]) Creighton und Way; [19]) Kraus und Parker; [20]) Pearce; [21]) Walden; [22]) Gorke; [23]) Paul; [24]) Goodwin und Haskel; [25]) Parker; [26]) Busch; [27]) Karfiol (die beiden letzten nach noch unveröffentlichten Messungen).

[1]) Bingham u. Jackson, Bur. of Standards, Scient. Pap. Nr. 298 (1917).

Digitized by Google

Tabelle 2

Ion	t =	0°	18°	25°	100°	$l \cdot \eta$ im Mittel
H^+	l =	222,5[17])	314[2])[3])[24])	351,5[19])[25])	636[3])	
	$l \cdot \eta$ =	3,99	3,32	3,14	1,81	—
K^+	l =	40,6[4])	64,4[2])	74,8[5])	198[4])	
	$l \cdot \eta$ =	0,728	0,680	0,669	0,56	—
Cl^-	l =	41,3[4])	65,5[2])	76,3[5])	208[4])	
	$l \cdot \eta$ =	0,741	0,691	0,682	0,59	—
Li^+	l =	19,2[4])[6])	33,4[2]); 32,7[4])	40,0[7])	117[4])	
	$l \cdot \eta$ =	0,344	0,352; 0,345	0,358	0,33	0,347
Na^+	l =	26,0[4])[8])[9])	43,4[2])	51,3[5])	153[3])[4])	
	$l \cdot \eta$ =	0,466	0,458	0,459	0,43	0,456 (abnehmend)
$N(C_2H_5)_4^+$	l =	16,0[4])	28,1[4])	33,0[10])[11])	103[4])	
	$l \cdot \eta$ =	0,287	**0,296**	**0,295**	0,293	0,294
$\frac{1}{2}\ Ba^{++}$	l =	33,5[8])[14])	55[2])	65[2])[15])	—	
	$l \cdot \eta$ =	0,60	0,58	0,58	—	0,58
$\frac{1}{2}\ Pb^{++}$	l =	37,2[17])	61[2])	73[13])	—	
	$l \cdot \eta$ =	0,667	0,64	0,65	—	0,655
$N^+(p\text{—}C_7H_7)(CH_3)_3$	l =	18,2[18])	—	36,8[18])	—	
	$l \cdot \eta$ =	0,326	—	0,329	—	0,328
JO_3^-	l =	20,8[4])	34,0[2])	39,7[19])[20]) (41,5)[21])	126[4])	
	$l \cdot \eta$ =	0,373	0,359	0,355 (0,371)	0,36	0,362
CH_3COO^-	l =	—	34,0[1])[2])[3])	39,2[1])	129[3])	
	$l \cdot \eta$ =	—	0,359	0,350	0,37	0,357
$Pikrat^-$	l =	15,0[4])	25,3[4])	30,7[22])	94[4])	
	$l \cdot \eta$ =	0,269	0,267	0,274	0,27	0,270
$\frac{1}{2}\ SO_4^{--}$	l =	41[8])[9])	68[2])	81[2])[3])	—	
	$l \cdot \eta$ =	0,73	0,72	0,724	—	0,725
$\frac{1}{2}\ Tartrat^{--}$	l =	32[27])	56[23])[27])	64[10])	—	
	$l \cdot \eta$ =	0,57	0,59	0,57	—	0,57

Digitized by Google

gehorchen. Bei Na^+ ist dies nur annähernd der Fall, die Abweichungen überschreiten die Fehlergrenzen der Messungen. Bei höheren Temperaturen wird aber auch hier das Produkt konstant, was besonders schön am Beispiel des Na-Acetat (Tabelle 1) zu beobachten ist. Es ist überhaupt auffallend, daß vielfach von 0° bis auf 18° ein relativ großes Absinken des Produktes $l\eta$ zu bemerken ist, während bei hohen Temperaturen die Werte nur wenig fallen. Auf diese Erscheinung (die auch bei den hier nicht tabellierten Ionen hervortritt) wurde schon früher[1]) hingewiesen.

Um auch das Material von Noyes und Johnston[2]) verwenden zu können, soweit es nicht bis zu so hohen Verdünnungen reicht, daß eine Extrapolation nach dem Quadratwurzelgesetz vorgenommen werden kann, wurden die Ionenbeweglichkeiten bei c = 0,002 l/Äquivalent abgeschätzt. Es ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 3

Ion	t =	0°	18°	25°	100°	$l \cdot \eta$ im Mittel
½ Ca^{++}	$l_{0,002}$ =	27,6	47,2	55,2	167	
	$l \cdot \eta$ =	0,495	0,499	0,493	0,47	0,490
⅓ Citrat^{---}	$l_{0,002}$ =	31,5	52,7	62	190	
($C_6H_5O_7$)$^{---}$	$l \cdot \eta$ =	0,565	0,556	0,554	0,54	0,554
⅓ La^{+++}	$l_{0,002}$ =	30,0	50,9	60,4	185	
	$l \cdot \eta$ =	0,538	0,537	0,539	0,53	0,536

Diese Ionen dürften also dem Stokesschen Gesetz gehorchen; dagegen scheinen abzuweichen das Oxalat- und das Ferrocyanion.

Bestätigt und ergänzt wird das aus den vorstehenden Tabellen gezogene Resultat durch eine Betrachtung der Temperaturkoeffizienten. Für 18° ist der T.K. der Fluidität ($T.K._{\varphi}$) = 0,0244 (Temperaturintervall 0—30°), nach M. Wien[3]) 0,0251. Nach Kohlrausch erreichen oder überschreiten diesen Wert die $T.K._{\Lambda}$ der Salze NaF (0,0242), Na-Acetat (0,0242), $NaJO_3$ (0,0240), $NaCOOC_4H_9$ (0,0243), $LiJO_3$ (0,0247), Li_2SO_4 (0,0241), $ZnSO_4$ (0,0240), sowie der Ionen Li^+ (0,0265), Na^+ (0,0244), Mg^{++} (0,0256), Ca^{++} (0,0247), Sr^{++} (0,0247), Zn^{++} (0,0254), Cd^{++} (0,0245), Pb^{++} (0,0240), $C_4H_9COO^-$ (0,0244). Mit etwas kleineren Ziffern werden aufgeführt Ba^{++} (0,0239), (desgl. Ra^{++}), F^- (0,0238), JO_3^- (0,0234), CH_3COO^- (0,0238), SO_4^{--} (0,0227).

[1]) Walden u. Ulich, ZS. f. phys. Ch. **107**, 222 (1923).
[2]) Noyes u. Johnston, Journ. Am. Chem. Soc. **31**, 987 (1909).
[3]) M. Wien, Ann. d. Phys. **77**, 560 (1925).

Digitized by Google

Wir kommen somit zu dem Endergebnis, daß im Wasser sicher folgende Ionen innerhalb der bisherigen Meßgenauigkeit dem Stokesschen Gesetz gehorchen: Li^+, $N(C_2H_5)_4^+$, $N(CH_3)_3 \cdot (C_7H_7)^+$, CH_3COO^-, $C_6H_2(NO_2)_3O^-$. Als sehr wahrscheinlich gilt das auch für die folgenden: Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Pb^{++}, Cu^{++}, La^{+++}, JO_3^-, $C_4H_9COO^-$, SO_4^{--}, Citrat^{---}. Sehr nahe kommen ihm Na^+, Ba^{++}, Ra^{++}, F^-, $HCOO^-$. Es sind also einerseits die besonders großen Ionen, anderseits aber auch solche, welche im Verhältnis zu der auf ihnen sitzenden Ladung besonders klein sind. (Ausnahmen sind vielleicht: $(COO^-)_2$, $Fe(CN)_6^{----}$).

2. Methylalkohol

Dieses Lösungsmittel hat den zahlreichen Forschern, die sich mit ihm beschäftigt haben, offenbar besondere Schwierigkeiten gemacht, so daß die Ergebnisse verschiedener Autoren oft weit differieren, und nur sehr schwer eine Auswahl zu treffen ist[1]). Unter den ebenfalls weit auseinandergehenden Viskositätsmessungen bevorzugen wir die von Thorpe und Rodger[2]).

Tabelle 4

Salz	$t =$ $\eta =$	0° 0,00817	25° 0,00556	56° 0,00375	$\Lambda \cdot \eta$ im Mittel	Beobachter
$N(CH_3)_4Cl$	$\Lambda_\infty =$	80,3	117	173		Walden,
	$\Lambda \cdot \eta =$	0,656	0,650	0,649	0,652	Ulich u. Laun
$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	$\Lambda_\infty =$	72,5	102,9	153,4		
	$\Lambda \cdot \eta =$	0,593	0,572	0,576	0,580	desgl.
$N(i-C_4H_9)H_3Cl$	$\Lambda_\infty =$	67,1	98,8	146,8		desgl.
	$\Lambda \cdot \eta =$	0,549	0,550	0,550	0,550	
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	$\Lambda_\infty =$	74,0	108,3	159,6		desgl.
	$\Lambda \cdot \eta =$	0,605	0,603	0,599	0,602	
½ $(N(C_2H_5)_4)_2$-Styphnat	$\Lambda_\infty =$	82	120	173		
	$\Lambda \cdot \eta =$	0,67	0,668	0,65	0,66	desgl.

Die $\Lambda \cdot \eta$-Werte zeigen in dieser Tabelle nur eine erhebliche, die Fehlergrenze vielleicht überschreitende Abweichung, nämlich bei Tetraäthylammoniumpikrat, 0°.

Nach Messungen zumeist von Jones und seinen Mitarbeitern haben wir, unter Anbringung einer Korrektion für die Volumänderung, folgende

[1]) Gehen doch selbst die Resultate der neuesten, sehr sorgfältigen Untersuchungen von Goldschmidt und seinen Mitarbeitern (1924—1926) und von Frazer u. Hartley (1925) um 2—3 % auseinander!

[2]) Vgl. jedoch Anm. 1 auf S. 31.

Digitized by Google

T.K.$_\Lambda$ bei Verdünnungen von 1000—5000 l gefunden (0—25°).: KJ 0,0187, KSCN 0,0185, NaBr 0,0189, NaJ 0,0191, LiBr 0,0191, $LiNO_3$ 0,0181, NH_4Br 0,0172, $AgNO_3$ 0,0189, $N(C_2H_5)_4J$ 0,0182, $Ca(NO_3)_2$ 0,0179, $CoCl_2$ 0,0188. Der T.K.$_\varphi$ beträgt 0,0188. Die Zahlen stimmen mit diesem Wert im allgemeinen gut überein. Auf die beiden einzigen größeren Abweichungen: NH_4Br und $Ca(NO_3)_2$ darf wohl kein großes Gewicht gelegt werden. Es ist anzunehmen, daß im Methylalkohol alle Ionen dem Stokesschen Gesetz gehorchen.

3. Äthylalkohol

Tabelle 5a

t	η	Salz: LiCl		NaJ		KJ		KSCN	
		Λ_∞	$\Lambda_\infty \cdot \eta$	Λ_∞	$\Lambda_\infty \cdot \eta$	Λ_∞	$\Lambda_\infty \cdot \eta$	Λ_∞	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
0°	0,01772	—	—	30,5	0,529	31,8	0,564	29,4	0,521
10°	0,0145	—	—	37,0	0,537	—	—	—	—
18°	0,01241	33,3	0,414	42,9	0,532	45,0 (43,1)	0,56 (0,535)	44,1	0,547
20°	0,119	—	—	44,4	0,529	—	—	—	—
25°	0,01087	39	0,42	48,2	0,524	50,9	0,553	50	0,543
30°	0,00990	—	—	53,0	0,525	—	—	—	—
35°	0,00907	—	—	—	—	60	0,54	—	—
40°	0,00828	—	—	63,0	0,521	—	—	—	—
50°	0,00701	—	—	76	0,527	76	0,527	—	—
60°	0,00596	—	—	88	0,521	96	0,57	—	—
65°	0,00551	76	0,42	—	—	—	—	—	—
78°	0,00453	—	—	—	—	112—118	0,51—0,54	—	—
$\Lambda_\infty \cdot \eta$ im Mittel:		0,42		0,527		0,55		0,54	
Beobachter:		Turner (25°, 65°), Serkov (25°), Dutoit (18°)		Dutoit und Duperthuis[1]), Dutoit, Goldschmidt		Turner, Dutoit und Rappeport, Jones u. Mitarbeiter		Jones und Veazey, Dutoit und Rappeport	

Dem T.K.$_\varphi$ (= 0,0252) nähern sich bei Verdünnungen von 1000—10000 l die T.K.$_\Lambda$ aller Salze: KJ 0,0242, KSCN 0,0269, NaBr 0,0257, NaJ 0,0253, LiBr 0,0259, $LiNO_3$ 0,0263, NH_4Br 0,0267, $N(C_2H_5)_4$ J 0,0253, $Ca(NO_3)_2$ 0,0261. Die Messungen von Lloyd und Pardee an Natriumsalzen zahlreicher organischer Säuren bei 15, 25 und 35° ergeben in fast allen Fällen eine vollständige Übereinstimmung mit dem T.K. der Fluidität.

[1]) Unter Benutzung der von den Autoren selbst ermittelten Viskositäten berechnet.

Digitized by Google

Tabelle 5b

Salz	t = / η =	0° 0,01772	25° 0,01087	56° 0,006355	$\Lambda_\infty \cdot \eta$ im Mittel	Beobachter
$N(CH_3)_4Cl$	Λ_∞ =	29,5—30,1	50,6	87,0—87,6		Walden, Ulich und Laun
	$\Lambda \cdot \eta$ =	0,52—0,53	0,549	0,555	0,55	
$N(C_2H_5)_4J$	Λ_∞ =	34—35 (32)	55 (53)	—		Walden (Philip u. Courtman, Jones und Veazey)
	$\Lambda \cdot \eta$ =	0,61 (0,57)	0,60 (0,575)	—	0,60 (0,57)	
$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	Λ_∞ =	32,0	51,5	88,7		Walden, Ulich und Laun
	$\Lambda \cdot \eta$ =	0,567	0,559	0,564	0,563	
$N(i-C_4H_9)H_3Cl$	Λ_∞ =	24,0—24,4	42,3	73—74		
	$\Lambda \cdot \eta$ =	0,425—0,432	0,459	0,467	0,46	desgl.
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	Λ_∞ =	28	47,1	81—83		
	$\Lambda \cdot \eta$ =	0,50	0,511	0,521	0,51	desgl.
½ $(N(C_2H_5)_4)_2$-Styphnat	Λ =	34—39	58—62	95—110		
	$\Lambda \cdot \eta$ =	0,6—0,7	0,63—0,68	0,60—0,70	0,65	desgl.
$N\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_7H_7)J\end{matrix}$	Λ =	27,6	45,3	—		Creighton und Way
	$\Lambda \cdot \eta$ =	0,489	0,492	—	0,491	

Das gesamte Zahlenmaterial scheint also mit der Annahme im Einklang zu stehen, daß alle angeführten Ionen dem Stokesschen Gesetz gehorchen[1]).

4. Höhere Alkohole

In Propylalkohol und Isobutylalkohol verfügen wir über geeignete Messungen an NaJ von Dutoit und seinen Mitarbeitern (Viskositäten nach Dutoit und Duperthuis); s. Tabelle 6.

In Glycerin liegen Messungen von H. C. Jones und seinen Mitarbeitern[2]) vor. Da sie sich zur Extrapolation nicht eignen, seien hier einige T.K. mitgeteilt. In einem Lösungsmittel mit T.K.$_\varphi$ = 0,115 (zwischen 25 und 35°) fanden Jones und Schmidt für

	v =	200	400	800
LiBr	T.K.Λ =	0,106	0,108	0,107
KJ		0,106	0,103	0,105
$COCl_2$		0,100	0,103	0,101

[1]) Die Abweichungen, die in Tabelle 5b zweimal bei 0° auftreten, sind nicht sehr sicher verbürgt.

[2]) Publ. Carnegie Inst. Wash. Nr. 180 (1913).

Digitized by Google

Die T.K.$_\Lambda$-Werte sind also deutlich niedriger als die zugehörigen T.K.$_\varphi$. Dies gilt auch für alle anderen untersuchten Salze (Halogenide und Nitrate von K, Na, NH_4, Rb, Ba, Sr usw.). Den Viskositätskoeffizienten am nächsten kommen die Salze der zweiwertigen Metalle. Leider haben die Messungen nicht die Genauigkeit erreicht, daß über das Verhalten der einzelnen Ionen Schlüsse gezogen werden könnten.

Tabelle 6

t	Propylalkohol			Isobutylalkohol		
		NaJ			NaJ	
	η	Λ_∞	$\Lambda \cdot \eta$	η	Λ_∞	$\Lambda \cdot \eta$
0°	0,0382	13,5	0,518	0,0804	6,09	0,489
10°	0,0287	17,3	0,498	0,0555	8,9	0,496
18°	0,0233	21,6	0,504	—	—	—
20°	0,0222	22,4	0,496	0,0391	12,3	0,483
25°	—	—	—	0,0332	14,7	0,488
30°	0,0175	28,2	0,494	0,0286	16,9	0,485
40°	0,0138	35,8	0,495	0,0212	22,2	0,470
50°	0,0111	44,6	0,496	0,0161	29,3	0,471
60°	0,00905	54,2	0,491	—	—	—
70°	0,00748	65	0,486	—	—	—
$\Lambda \cdot \eta$ im Mittel:			0,497			0,483
Beobachter:	Dutoit und Duperthuis, bei 18° Dutoit und Ottiker			Dutoit und Duperthuis, bei 25° Dutoit und Gagnaux		

5. Nitrile

Propionitril, Tabelle 7.

Tabelle 7

Salz	t = / η =	0° 0,00541	25° 0,00413	$\Lambda \cdot \eta$ im Mittel	Beobachter
$N(C_2H_5)_4J$	Λ_∞ =	124	163		Walden
	$\Lambda \cdot \eta$ =	0,67	0,67	0,67	
$N(C_3H_7)_4J$	Λ_∞ =	115	148		
	$\Lambda \cdot \eta$ =	0,62	0,61	0,615	

In Acetonitril sind die T.K.$_\Lambda$ folgender Salze bei genügend hohen Verdünnungen bekannt: KJ (0,010—0,012), $N(C_2H_5)_4J$ (0,010—0,011), Triamylammoniumpikrat (0,012). In Übereinstimmung damit beträgt T.K.$_\varphi$ 0,010—0,012. (Sämtliche Zahlen nach Waldens Messungen.)

Das Stokessche Gesetz ist also hier überall erfüllt.

Digitized by Google

6. Nitromethan

Tabelle 8

t	η	Salz: KJ	
		Λ_∞	$\Lambda \cdot \eta$
0°	0,00829	91,4	0,76—0,77
	0,00844		
	0,00611		
25°	0,00622	124	0,76—0,78
	0,00631		
40°	0,00526	145	0,76
55°	0,00450	167,5	0,75
70°	0,00392	194	0,76
85°	0,00343	218	0,75
$\Lambda \cdot \eta$ im Mittel:			0,76
Beobachter:		Philip und Oakley	

Auf Grund unserer früheren Zusammenstellung (Walden und Ulich, Z. physik. Ch. 114. 311 (1924)) glaubten wir feststellen zu können, daß bei dem Produkt $\Lambda \cdot \eta$ „ein leichter Gang unverkennbar" sei. Doch müßte dann eine Genauigkeit der Λ_∞- sowie der η-Werte vorausgesetzt werden, die die zulässige Grenze vielleicht schon überschreitet. Ich möchte daher diesen Schluß nicht mehr für sicher halten.

7. Schwefeldioxyd

Tabelle 9

Salz	t =	— 33,5°	— 20°	— 10°	0°	10°	$\Lambda \cdot \eta$	Beob-
	η =	0,00551	0,00477	0,00429	0,00394	0,00367	im Mittel	achter
KJ	$\Lambda \cdot \eta$ =	189	220	240—245	260—270	290—300		Franklin
	Λ_∞ =	1,041	1,049	1,04	1,035	1,08	1,04	

8. Aceton

Tabelle 10

Salz	t =	0°	10°	18°	20°	25°	30°	40°	50°	im
	η =	0,00401	0,00356	0,00329	0,00323	0,00316	0,00293	0,00268	0,00256	Mittel
NaJ[1])	Λ_∞	139	158	172	175	183	194	213	—	
	$\Lambda\eta$	0,557	0,561	0,566	0,564	0,578	0,568	0,570	—	0,566
$N(C_2H_5)_4$-Pikrat[2])	Λ_∞	141,5	—	—	—	179,6	—	—	218,6	
	$\Lambda\eta$	0,568	—	—	—	0,568	—	—	0,560	0,565

[1]) Beobachter: Dutoit und Duperthuis, Mc Bain und Coleman.

[2]) Beobachter: G. Busch (noch unveröffentlicht, vorläufig).

Digitized by Google

In Aceton erreicht T.K.$_\Lambda$ der Salze $N(C_2H_5)_4J$, $N(C_3H_7)_4J$, KJ, $AgNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, den Wert von T.K.$_\varphi$ (= 0,0102) schon im untersuchten Verdünnungsbereich. Bei den schwächer dissoziierenden Salzen LiBr, $LiNO_3$, CdJ_2 ist nur die zunehmende Annäherung an diesen Wert festzustellen.

Die zur Zeit im Chemischen Institut der Universität Rostock im Gange befindlichen Messungen des Herrn Busch ergaben bisher in allen Fällen annnähernde Temperaturkonstanz des Produktes $\Lambda \cdot \eta$.

9. Formamid

In diesem Lösungsmittel, das bekanntlich eine höhere DK besitzt als Wasser, haben H. C. Jones und seine Mitarbeiter Davis und Putnam bzw. Davis und Johnson[1]) größere Untersuchungen ausgeführt. Zur Extrapolation eignen sich nur die Meßreihen der letzteren, die ein Lösungsmittel erzielten, dessen Eigenleitfähigkeit bei $\varkappa_{25} = 1 \cdot 10^{-5}$ lag, während sie bei den früheren Messungen erheblich höher war. Da in der Originalarbeit die Volumausdehnung bei der Berechnung der Λ nicht berücksichtigt worden ist, haben wir diese Korrektur nachträglich angebracht unter Benutzung der von Walden mitgeteilten Dichten[2]). Ferner sind alle Λ_∞ auf gleiche Viskositäten bezogen, und zwar $\eta_{15} = 0{,}0435$, $\eta_{25} = 0{,}0330$, $\eta_{35} = 0{,}0260$. Es ergaben sich dann folgende Λ_∞:

Tabelle 11

Salz	t = 15°	25°	35°	$\Lambda_{35}/\Lambda_{15}$
$NaNO_3$	21,8	28,5	36,3	1,667
KNO_3	23,8	31,1	39,0	1,639
NH_4NO_3	25,9	33,2	41,9	1,618
Li-Formiat	19,2	24,8	31,4	1,636
Na-Formiat	20,0	26,2	33,6	1,680
Na-Benzoat	15,5	19,8	25,6	1,651
Na-Salicylat	15,5	20,2	26,1	1,682
½ Na_2-Succinat	17,9	23	29,9	1,670
½ $Ca(NO_3)_2$	23,9	30	39	1,632
½ $Sr(NO_3)_2$	23	30	39	1,69
½ $Ba(NO_3)_2$	23,5	30	40	1,70
½ $Sr(Formiat)_2$	21,7	28,8	36	1,66
½ $Ba(Formiat)_2$	20,7	27	34,7	1,678

In die Tabelle sind auch die Verhältniszahlen $\Lambda_{35}/\Lambda_{15}$ aufgenommen, um den Vergleich mit dem Verhältnis der Viskositäten $\eta_{15}/\eta_{35} = 1{,}672$

[1]) Publ. Carnegie Institution Wash. No. **230**, 16 (1915) und **260**, 71 (1918).
[2]) Walden, ZS. f. phys. Ch. **75**, 555 (1911).

Digitized by Google

führen zu können. Im allgemeinen weichen die Λ-Quotienten nur wenig hiervon ab, und auch die größeren Abweichungen fallen wohl noch in die Fehlergrenze, die bei diesem schwierig zu behandelnden Lösungsmittel mit seiner hohen Eigenleitfähigkeit besonders weit zu ziehen ist. Es herrschen jedenfalls im Formamid gänzlich andere Verhältnisse als im Wasser, wie ein vergleichender Blick auf folgende für Wasser geltende Zusammenstellung zeigt:

	η_0/η_{18}	= 1,701
Λ_{18}/Λ_0	für KCL	= 1,583
	KNO_3	= 1,571
	$NaNO_3$	= 1,593
	LiCl	= 1,635.

Auch in Formamid scheinen also alle Ionen dem Stockesschen Gesetz zu gehorchen.

10. Pyridin

Tabelle 12

t	η	KJ		NaJ		KSCN		NaSCN	
		Λ_∞	$\Lambda \cdot \eta$	Λ_∞	$\Lambda \cdot \eta$	Λ_∞	$\Lambda \cdot \eta$	Λ_∞	$\Lambda \cdot \eta$
0°	0,0136	49,8	0,678	46,8	0,638	53,4	0,725	47,5	0,645
10°	0,0113	59,8	0,676	56,4	0,638	62,8	0,709	57,1	0,645
20°	0,00958	71,3	0,682	66,4	0,637	74,8	0,717	68,6	0,657
30°	0,00829	83,2	0,690	76,7	0,637	87	0,720	79	0,653
40°	0,00724	94,2	0,682	88,0	0,638	96	0,693	90,5	0,655
50°	0,00639	107	0,687	100	0,640	110	0,704	104	0,666
60°	0,00569	118	0,673	111	0,630	—	—	116	0,660
70°	0,00508	133	0,677	123	0,627	—	—	129	0,655
80°	0,00462	145	0,670	136	0,630	—	—	—	—
$\Lambda \cdot \eta$ im Mittel:			0,679		0,635		0,711		0,654
Beobachter:		Dutoit und Duperthpis[1])							

Die Messungen sind bis zu so hohen Verdünnungen durchgeführt, daß selbst in diesem Lösungsmittel mit besonders niedriger DK (13 bei Zimmertemperatur) das Quadratwurzelgesetz zur Extrapolation benutzt werden konnte. Die Zahlen bedeuten eine ausgezeichnete Bestätigung des Stokesschen Gesetzes, obwohl gerade Dutoit und Duperthuis sowohl diese als auch ihre anderen Meßreihen ursprünglich anders gedeutet haben. Dies war indessen nur dadurch möglich, daß sie ihre bei den jeweils höchsten Verdünnungen gemessenen Werte mit den Grenzwerten identifizierten[2]).

[1]) Die Viskositäten sind von denselben Forschern gemessen.

[2]) Vgl. hierzu Dutoit u. Duperthuis, Journ. Chim. Phys. **6**, 699, 727 (1908); Walden, ZS. f. phys. Ch. **78**, 271 (1911); Walden, „Leitvermögen" I, S. 124ff.

Digitized by Google

11. Furfurol

Walden fand für $N(C_2H_5)_4J$ ($v = 3200$ l) $T.K._\Lambda = 0{,}0255$, und für $T.K._\varphi$ in naher Übereinstimmung hiermit 0,0262.

Wenn auch das auf den vorhergehenden Seiten gesammelte Material keineswegs sehr reichhaltig ist (obwohl alle irgend brauchbaren Messungen herangezogen wurden), mitunter auch nur mit Vorsicht bewertet werden darf, so ergibt sich doch immerhin die Tatsache, daß bei Temperaturänderung sich in der Regel alle Ionen dem Stokesschen Gesetz fügen. Ausnahmen sind nur in Wasser und Glycerin (?) nachgewiesen, also in zwei Medien von hoher DK (80 bzw. 56), und zwar sind es in Wasser mittelgroße, im Verhältnis zu ihrem Volum nicht sehr stark geladene anorganische Ionen, die sich abweichend verhalten, während die kleineren und stärker geladenen anorganischen und vielleicht alle organischen „normal", d. h. nach dem Stokesschen Gesetz wandern. Wollte man nun schließen, daß in allen Medien besonders hoher DK Abweichungen auftreten, so widerspricht dem der Befund an Formamid, das sogar eine höhere DK als Wasser (> 84) besitzt. Leider sind gerade die vorhandenen Messungen in Formamid und Glycerin verhältnismäßig wenig zuverlässig. Sonst sind anorganische Ionen in größerer Zahl nur untersucht in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Pyridin, die sämtlich viel kleinere DK haben (30, 24, 21, und 12—13 bei 20—25°); hier wird überall das Stokessche Gesetz befolgt. Die beobachteten Abweichungen von ihm tragen sämtlich das gleiche Vorzeichen: Der $T.K._\Lambda$ ist kleiner als der $T.K._\varphi$, die Leitfähigkeit bleibt hinter der Fluidität zurück, gerade als ob sich der Radius der Ionen mit steigender Temperatur vergrößerte. — Vorläufig wollen wir uns mit diesen Feststellungen begnügen.

d) Prüfung durch sehr kurze Stromstöße (M. Wien)

Es sei hier noch einer Experimentalarbeit gedacht, die eine ganz andere Methodik befolgt als die bisher besprochenen, nämlich die der außerordentlich raschen Erwärmung durch ganz kurze Stromstöße. M. Wien und Malsch[1]) haben durch verschiedenartige Lösungen kurzdauernde Kondensatorentladungen geschickt und durch Messung der Stromstärke und Vergleich derselben mit der durch einen bekannten Widerstand hindurchgehenden die Widerstände ermittelt. Bei der Entladung erwärmte sich der Elektrolyt je nach der angewandten Spannung mehr oder weniger[2]), so daß die Versuchsresultate den T.K. der Leitfähigkeit erschließen lassen. Auffälligerweise

[1]) M. Wien, Ann. d. Phys. (IV) **73**, 161 (1924); Wien u. Malsch, Phys. ZS. **25**, 559 (1925). Vgl. auch Wien, Ann. d. Phys. **77**, 560 (1925).

[2]) 5—10°, nach brieflicher Mitteilung an Herrn Prof. Walden.

Digitized by Google

ergab sich dieser in allen Fällen als identisch mit dem T.K.$_\varphi$, obwohl u. a. Lösungen verwandt wurden, deren mit der Kohlrauschschen Methode gemessener T.K.$_\Lambda$ weit nach oben oder nach unten von dem T.K.$_\varphi$ des Wassers abweicht (nach oben: NaCl in Rohrzuckerlösung; nach unten: $NaCl^-$, $H_2SO_4^-$, $KHSO_4^-$, Borsäure-Mannit-Lösung). Eine Lösung von CdJ_2 in Aceton, die nach der gewöhnlichen Methode gemessen einen negativen T.K. besitzt, wies bei den Wienschen Versuchen ebenfalls den (positiven) T.K. der Fluidität des Acetons auf! Es zeigte sich, daß bei den kürzesten Stromstößen (Dauer $2—5 \cdot 10^{-7}$ sec) überall die beste Übereinstimmung mit dem T.K. der Fluidität erzielt wurde, während mit zunehmender Dauer des Stromflusses sich die T.K.$_\Lambda$ den durch die gewöhnlichen Leitfähigkeitsmessungen bekannten Werten näherten, und zwar je nach der Natur der Lösung in verschieden schneller Weise. So wurde bei NaCl-Rohrzuckerlösungen der „Dauer-T.K." schon bei Stößen von $2 \cdot 10^{-6}$ sec Dauer erreicht, bei H_2SO_4 und $KHSO_4$ erst bei solchen von $4 \cdot 10^{-5}$ sec, während der T.K. der Mannitborsäurelösung selbst dann noch weit von seinem Endwert entfernt war. In konzentrierteren Lösungen wurde der Endwert schneller erreicht als in verdünnteren.

Wir haben hierzu folgendes zu bemerken: Die von Wien und seinen Mitarbeitern untersuchten Lösungen lassen sich in zwei Gruppen teilen: in solche, bei denen der Leitfähigkeits-T.K., so wie er nach der Kohlrauschschen Methode gefunden wird, dem T.K. der Ionenbeweglichkeit nahezu entspricht, und solche, wo sich diesem T.K. ein anderer eines die Leitfähigkeit beeinflussenden Vorganges überlagert. Zur ersten Gruppe gehört die NaCl- und annähernd wohl auch die H_2SO_4- und $KHSO_4$-Lösung, zur zweiten die Kochsalz-Rohrzucker-, die Bohrsäure-Mannit- und die CdJ_2-Aceton-Lösung. Wenn z. B. in einer Lösung von CdJ_2 in Aceton der T.K. negativ ist, so kommt dies nach unserer Anschauung daher, daß sich dem positiven T.K. der Ionen (die nach unseren früheren Feststellungen hier sehr wahrscheinlich alle dem Stokesschen Gesetz gehorchen) der Einfluß der mit der Temperatur abnehmenden Dissoziation oder zunehmenden Komplexbildung überlagert. Ganz ähnlich dürften die Verhältnisse in der wässerigen Borsäuremannitlösung liegen, wo wir es mit Verbindungen zwischen Borsäure und Mannit zu tun haben. In allen diesen Fällen muß sich erst eine chemische Reaktion abspielen, bevor der den T.K. der Ionenwanderungsgeschwindigkeit überdeckende Einfluß merkbar werden kann, und diese Reaktion wird je nach ihrer Art mehr oder weniger Zeit brauchen. Wir können also erwarten, daß die sehr kurzen Wienschen Stromstöße den wahren T.K. der Ionenbeweglichkeit zum Vorschein bringen, der in den drei besprochenen Fällen dem T.K. der Fluidität mindestens viel näher liegt, als der uns bisher allein bekannte komplexe T.K.

Digitized by Google

Wenn nun aber auch dieser „wahre" T.K. der Ionenbeweglichkeit bei den Wienschen Versuchen ausgelöscht erscheint, und alle Ionen den gleichen T.K., und zwar den der Fluidität aufweisen, wie namentlich die Beobachtungen an den zur ersten Gruppe gehörigen Lösungen zeigen, so kann man dies kaum anders deuten, als es Wien selbst schon tut, nämlich durch die Annahme, daß die uns bekannten Abweichungen des Leitfähigkeits-T.K. vom T.K. der Fluidität hervorgerufen werden durch irgendwelche in der Lösung sich abspielende Reaktionen, die Zeit erfordern. Da wir hierauf im Teil C wieder zurückkommen werden, sei hier nur das wichtige, von jeder Hypothese freie Resultat der Wienschen Messungen nochmals formuliert:

Bei sehr kurzen, von rasch erfolgender Erwärmung begleiteten Stromstößen steigern alle Ionen ihre Geschwindigkeit proportional der Fluidität und gehorchen somit dem Stokesschen Gesetz.

e) Zusammenfassung zu Seite 12—28

Das Ergebnis der vorstehenden Seiten sei hier kurz zusammengefaßt: Ganz im Gegensatz zu dem Bilde, das man sich bisher infolge fast ausschließlicher Betrachtung der wässerigen Lösungen gemacht hat, wird es bei eingehender Durchsicht des Gesamtmaterials klar, daß im allgemeinen die Ionen dem Stokesschen Gesetz gehorchen. Der Ausspruch Lenards[1]), „daß das ungefähre Zusammenfallen des T.K. der inneren Reibung des Wassers mit dem der Ionenbeweglichkeiten sozusagen für rein zufällig zu halten" wäre, ist angesichts dieser Beweisstücke wohl kaum aufrecht zu erhalten.

Ausnahmen vom Stokesschen Gesetz sind zwar bekannt (in Wasser und in Glycerin), aber es ist auffallend, daß sie bei verschiedenartigen Untersuchungsmethoden (Zusatz von Nichtelektrolyten, Druckänderung, Temperaturänderung, Wienschem Experiment) in verschiedenem Grade auftreten, ja sogar ganz verschwinden können. Aus diesem Grunde wird die Erklärung der Abweichungen vom Stokesschen Gesetz durch die Annahme anderer Reibungsgesetze, wie der Cunninghamschen oder der gaskinetischen Formeln von Lenard, sehr erschwert. Denn würde z. B. die freie Weglänge oder die mittlere molekulare Geschwindigkeit oder irgendeine andere Eigenschaft des reinen Lösungsmittels als wesentlicher Bestandteil in das Widerstandsgesetz eingehen, so müßten alle diesem modifizierten Gesetz gehorchenden Ionen von den Änderungen der betreffenden Eigenschaft in paralleler Weise beeinflußt werden, nicht aber könnte, wie es tatsächlich vorkommt (s. S. 14), ein Ion, das bei Temperaturänderung stärkere Ab-

[1]) Lenard, Ann. d. Phys. **61**, 731 (1920).

Digitized by Google

weichung vom Stokesschen Gesetz zeigt als ein anderes, sich bei Druckänderung umgekehrt verhalten. Das erscheint nur möglich, wenn die Ursache der Abweichung in spezifischen Eigenschaften der Ionen selbst begründet ist. Wir glauben also, daß auch die anderen Widerstandsgesetze dem Stokesschen gegenüber in dieser Sache keinen Vorteil bieten und ebenfalls nicht ohne die Annahme von Änderungen der Ionenradien auskämen.

Vor allem scheint der Ausgang der Wienschen Versuche mit der Annahme eines vom Stokesschen wesentlich abweichenden Widerstandsgesetzes unvereinbar zu sein. Er deutet vielmehr darauf hin, daß in Wahrheit vielleicht alle Ionen rein hydrodynamisch wandern, daß aber die bei den meisten Untersuchungsmethoden bestehende Unmöglichkeit, nur die Viskosität zu ändern, ohne zugleich die elektrischen Verhältnisse und dadurch die Radien der (solvatisierten) Ionen mit zu beeinflussen, diese Tatsache gelegentlich nicht in Erscheinung treten läßt.

Irgendein Beweis gegen die Anwendbarkeit des Cunninghamschen Korrekturgliedes liegt im übrigen nicht vor, und die Möglichkeit, daß es in manchen Fällen in Betracht kommt, bleibt bestehen. Wir erwähnten bereits oben (S. 7 Anm. 2), daß die freien Weglängen der Flüssigkeitsmoleküle gegen Temperaturänderungen wenig empfindlich sind; daher ist annähernde Temperaturkonstanz der $\Lambda \cdot \eta$-Produkte oder Übereinstimmung der Leitfähigkeits- und Fluiditäts-Temperaturkoeffizienten mit dieser Form des Stokesschen Gesetzes nicht unvereinbar. Daß sie aber die Abweichungen in Wasser und Glycerin nicht zwangloser erklären kann als das Stokessche Gesetz selbst, wurde schon erwähnt.

3. Der Gültigkeitsbereich der Waldenschen Regel

Wir gehen nun zur Prüfung der Waldenschen Regel (s. S. 12) über. Heranzuziehen sind natürlich immer nur solche Ionen bzw. Salze, die in den betreffenden Lösungsmitteln nach unseren bisherigen Feststellungen dem Stokesschen Gesetz gehorchen. Denn die Waldensche Regel als eine Erweiterung des Stokesschen Gesetzes hat dessen Gültigkeit zur Voraussetzung.

In den folgenden Tabellen sind die $\Lambda_\infty \cdot \eta$-Werte einiger Salze zusammengestellt, die in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wurden, in welchen sie nachgewiesenermaßen oder auf Grund von Analogieschlüssen dem Stokesschen Gesetz gehorchen. Mit $^\times$ sind die Werte ausgezeichnet, die Mittelwerte aus Messungen bei mehreren Temperaturen sind, die sich also auf Fälle beziehen, wo die Gültigkeit des Gesetzes nachgewiesen ist. Diese sind den früheren Tabellen entnommen. Die zweite Spalte enthält die DK der Lösungsmittel, und zwar, soweit bekannt, für die Temperaturen, für die die $\Lambda_\infty \cdot \eta$ gelten.

Digitized by Google

Tabelle 13

Lösungsmittel	DK	KJ	NaJ	LiBr	$N(CH_3)_3(C_7H_7)J$	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	$HN(C_5H_{11})_3$-Pikrat	Piperidin-Pikrat
Wasser	88—58	—	—	—	—	0,560 ×	—	0,63[1]) 0,61[2])
Methylalkohol	35—26	0,638	0,595	—	0,538	0,580 × (25° : 0,572)	0,46	0,57
Äthylalkohol	28—18	0,55 ×	0,527 ×	0,44	0,491	0,563 ×	0,451	0,56[3]) 0,53[1])
Propylalkohol	22—19	—	0,497 ×	—	—	—	—	—
i-Butylalkohol	20—18	—	0,483 ×	—	—	—	—	—
Aceton	24—21	0,59	0,563 ×	0,59	—	0,565 ×	—	0,53
Methyläthylketon	18	0,45	0,59	—	—	—	—	—
Acetylaceton	23	—	—	—	—	—	—	0,55
Acetophenon	18	0,718	0,728[4]) 0,665)	0,63	—	—	—	—
Furfurol	42	0,64	0,615	—	—	—	—	—
Acetonitril	35	0,69-0,71	0,66-0,68[1]) 0,605)	—	—	—	0,48	0,60
Benzonitril	26	—	0,62	—	0,65	—	—	0,50
Pyridin	12	0,679 ×	0,635 ×	—	—	—	—	—
Nitromethan	45—29	0,76 ×	—	—	0,69	—	0,44	0,58
Nitrobenzol	36	—	—	—	0,66	—	0,47	—
Acetessigester	16	—	0,56	—	—	—	—	—
Ammoniak	22	0,96-1,01	0,80-0,84	0,76-0,80	—	—	—	—
Schwefeldioxyd	20—15	1,04 ×	—	—	—	—	—	—
					Mittelwert:	0,567	0,460	0,566

[1]) Walden.
[2]) Bredig.
[3]) Goldschmidt.
[4]) Morgan u. Lammert.
[5]) Dutoit.

Digitized by Google

Durchmustert man die vorstehende Tabelle, so erkennt man, daß die $\Lambda \cdot \eta$-Werte der ersten vier Salze, die sämtlich kleine, anorganische Ionen enthalten, sich zwar um bestimmte Zahlen anhäufen, aber doch an verschiedenen Stellen Abweichungen zeigen, die die Fehlergrenze entschieden überschreiten. Die Zuverlässigkeit dieser Feststellung wird noch dadurch erhöht, daß es sich in allen vier Fällen vorwiegend um die gleichen Lösungsmittel handelt. Von den hier tabellierten Medien sind dies namentlich Schwefeldioxyd und Ammoniak (zu diesen gesellt sich auch Wasser, wie aus anderen, hier nicht aufgenommenen Beispielen zu ersehen ist); in geringerem Grade Nitromethan, Acetophenon und Acetonitril. Auch die Alkohole stimmen untereinander nicht überein. Wir bemerken ferner, daß die Abweichungen bei LiBr geringer sind als bei NaJ, bei diesem wieder geringer als bei KJ. Betrachten wir dagegen die drei letzten Salze, die nur aus großen Ionen bestehen, so finden wir, daß sich die Werte innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen von einigen Prozenten um Mittelwerte gruppieren. (Die Unsicherheit der Viskositäten ist oft größer als die der Grenzleitfähigkeiten[1]).)

Reiche Zusammenstellungen von experimentellem Material zur vorliegenden Frage, ausgedehnt auch auf Lösungsmittelgemische, finden sich in Waldens „Leitvermögen" I, S. 120—136. Zwar basieren die dort gegebenen Zahlen auf Λ_∞-Werten, die nicht nach dem Quadratwurzelgesetz ermittelt wurden, doch berührt dies das gegenseitige Verhältnis der $\Lambda\eta$-Produkte wenig, und es sei daher auf eine Wiedergabe der umgerechneten Tabellen verzichtet und auf diese selbst verwiesen.

Auch die Waldenschen Tabellen zeigen, in Übereinstimmung mit unserm obigen Befund, daß für solche Salze, die kleine Ionen bilden, zwar die Mehrzahl der Lösungsmittel Werte ergibt, die nur wenig um einen Mittelwert pendeln, daß aber auch größere Abweichungen vorkommen, die die Fehlergrenzen sicher überschreiten. Man sieht auch, daß für Salze, die nur aus großen Ionen bestehen, die Schwankungen erheblich kleiner und innerhalb der Fehlergrenzen bleiben.

Walden führt die Abweichungen von seiner Regel teils mit Hartley, Thomas und Applebey auf die wechselnde Solvatation der Ionen zurück, die einen von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschiedenen Radius der Ionen zur Folge hat; teils macht er die Assoziation der Lösungsmittelmoleküle dafür verantwortlich. Solventien mit großem Assoziationsfaktor sollen abweichende Produkte $\Lambda \cdot \eta$ ergeben, da für sie, in Anbetracht der

[1]) Z. B. finden Hartley u. Raikes (Journ. Chem. Soc. **127**, 524 [1925]) am wohl reinsten bisher erhaltenen Methylalkohol: $\eta_{25} = 0{,}00545$; der Wert von Thorpe u. Rodger, den wir benutzten, ist aber 0,00556. Unter Anwendung des ersteren Wertes würde die auffallende Diskrepanz bei $N(C_2H_5)_4$-Pikrat in Tab. 13 verschwinden: $1 \cdot \eta_{25} = 0{,}560$.

Digitized by Google

erheblichen Größe der assoziierten Moleküle, die Voraussetzung des Stokesschen Gesetzes, daß nämlich das Medium sich der wandernden Kugel gegenüber als Kontinuum auffassen läßt, nicht mehr erfüllt sein könne (s. „Leitvermögen" I, S. 145 f., ZS. f. phys. Ch. 78, 264 [1911]). Dieser Einwand würde freilich für die betreffenden Lösungsmittel nicht nur die Gültigkeit der Waldenschen Regel, sondern auch die des Stokesschen Gesetzes ausschließen. Nun sind jedoch Ionen bekannt, die von der Waldenschen Regel weit abweichen, aber dennoch innerhalb der in Frage kommenden Lösungsmittel konstante $l \cdot \eta$-Produkte ergeben. (Z. B. Li^+ in Wasser, Tabelle 2, KJ in Schwefeldioxyd, Tabelle 9). Jedoch braucht deswegen die Waldensche Erklärung noch nicht verlassen zu werden, da ja die Möglichkeit besteht, daß die Cunninghamsche Korrektur des Stokesschen Gesetzes einzusetzen ist, die sich mit einer Temperaturkonstanz der $l \cdot \eta$ verträgt (S. 7, 29), aber sehr wohl in verschiedenen Medien wegen wechselnder freier Weglängen zu verschiedenen $l \cdot \eta$ führen kann. Die Differenzen dieser Größen sind in der Tat von solchem Betrage, daß man mit Werten für die freie Weglänge (L) auskommen kann, die sich innerhalb der von Lenard angegebenen Grenzen halten (s. S. 7 Anm. 4). Nimmt man z. B. für KJ $\Lambda \cdot \eta = 0{,}70$ als das Normale an (entsprechend $L \sim 0{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm), so würde man in SO_2 auf $L \sim 0{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm schließen müssen, um das Anwachsen von $\Lambda \cdot \eta$ auf 1,04 erklären zu können.

Uns scheint es allerdings zweifelhaft, ob die Assoziation des Mediums eine solche Rolle spielt. 1. werden aller Voraussicht nach in der Umgebung der Ionen die Molekülkomplexe aufgelöst, da diese nur durch Dipolkräfte zusammengehalten werden, die verglichen mit den nahe bei den Ionen wirksamen Kräften verschwindend klein sind. 2. ist zu erwägen, daß die Moleküle von Lösungsmitteln wie den höheren Alkoholen, Ketonen, Benzolderivaten usw., selbst wenn sie gar nicht assoziiert sind, den polymeren Molekeln einiger der anomalen Solventien an Größe nicht nachstehen dürften, und doch kennen wir in ihnen wichtige Bestätigungen der Waldenschen Regel. Von größerem Einfluß als die Assoziation scheinen uns die speziellen Dipoleigenschaften der Lösungsmittelmoleküle zu sein (vgl. später).

Leider ist für die meisten der von Walden l. c. als abweichend angeführten Lösungsmittel (Wasser, Glykol, Glycerin, Formamid, Äthylencyanid, Milchsäurenitril, Hydrazin, Ameisensäure, Schwefelsäure u. a.) noch nicht bekannt, ob die zur Prüfung herangezogenen Ionen innerhalb dieser Medien konstante $l \cdot \eta$ besitzen, also überhaupt für die Prüfung der Waldenschen Regel in Frage kommen. Mit Sicherheit ist daher gegenwärtig noch nicht zu erkennen, an welche Voraussetzung die besonders großen Abweichungen von der Waldenschen Regel geknüpft sind.

Digitized by Google

Anhang: Benutzung der Waldenschen Regel zur Berechnung von Ionenbeweglichkeiten. Numerischer Wert von Ionenbeweglichkeiten in nichtwässerigen Lösungsmitteln

Die Waldensche Regel, von der wir bisher wahrscheinlich gemacht haben, daß sie für gewisse große organische Ionen allgemein, für andere Ionen wenigstens in Gruppen von Lösungsmitteln gilt, ist ein sehr geeignetes Mittel zur Berechnung von Ionenbeweglichkeiten in nichtwässerigen Lösungen. Wo zuverlässige Überführungszahlen bei großer Verdünnung nicht vorliegen, — und das gilt für fast alle Lösungsmittel außer Wasser, — ist diese Methode sogar die einzige, mit der gegenwärtig einigermaßen sichere Ionenbeweglichkeiten zu ermitteln sind. Dieser von Walden stammende Gedanke liegt im Prinzip schon seinen früheren Berechnungen[1]) zugrunde; ausführlich wurde das Verfahren ferner begründet durch Walden und Ulich, ZS. f. phys. Ch. **114**, 297 (1924) und zugleich zur Berechnung von Ionenbeweglichkeiten in Methyl- und Äthylalkohol angewandt.

Nachstehend sei eine Tabelle gegeben, in der die Hauptzahl der gegenwärtig zugänglichen Ionenbeweglichkeiten in 15 der am ausführlichsten untersuchten Lösungsmittel[2]) unter Benutzung der Waldenschen Regel berechnet und zusammengestellt ist. In allen Lösungsmitteln diente das $N(C_2H_5)_4$-Ion als Ausgangspunkt, dessen Produkt $l \cdot \eta$ in Wasser zu 0,294 ermittelt und für alle anderen Medien als gültig angesehen wurde[3]). In 8 Medien mußte außerdem noch das Pikrat-Ion als Basis hinzugenomme werden, da vom $N(C_2H_5)_4$-Ion aus nicht alle Ionenbeweglichkeiten zugänglich waren ($l\eta$ für $(C_6H_2)(NO_2)_3O^- = 0{,}270$ als Mittelwert aus Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton). Die als Ausgangspunkte der Rechnung gewählten Werte sind mit einem $^\times$ bezeichnet.

(siehe Tabelle 14)

Die Tabelle enthält in der ersten Zeile die entsprechenden Beweglichkeiten und $l \cdot \eta$-Produkte in Wasser, und zwar bei Ionen, die dem Stokesschen Gesetz nicht gehorchen, für 100°, da bei dieser Temperatur die $l \cdot \eta$-Produkte dem konstanten Wert, den sie bei höheren Temperaturen vielleicht erreichen, näher sind. Die dem Gültigkeitsgebiet des Stokesschen Gesetzes entsprechenden Endwerte der $l \cdot \eta$ werden aber immer noch niedriger liegen, als die 100°-Werte; diese sind daher in Klammern

[1]) ZS. f. anorg. Ch. **113**, 113 (1920); „Leitvermögen" I, S. 137f., 352f., 358f.

[2]) Leider konnte das sonst so gründlich bearbeitete Ammoniak nicht mit aufgenommen werden, da hier für kein großes Ion Zahlen vorliegen und gegen die von Franklin u. Cady berechneten Überführungszahlen schwere Bedenken bestehen (vgl. Walden, „Leitvermögen", I, S. 287f.).

[3]) Daß gerade dieses Ion bevorzugt wurde, findet auf S. 54 seine Begründung.

Digitized by Google

Tabelle 14. Ionenbeweglichkeiten in

Lösungsmittel		Ion: $N(CH_3)_4^+$	$N(C_2H_5)_4^+$	$N(C_3H_7)_4^+$	$N(C_5H_{11})_4^+$	$N(CH_3)_3(C_7H_7)^+$	$HN(C_5H_{11})_3^+$	Piperidin$^+$
Wasser[2])	l	46	33,0	26[3])	18[3])	36,8	22[3])	38
$\varepsilon_{25} = 79$	$l \cdot \eta$	0,41	0,294[4])	0,23	0,16	0,328	0,20	0,34
$\varepsilon_{100} = 58$								
Methylalkohol[2])	l	65	53×	—	25	36	34	54
$\varepsilon = 30$	$l \cdot \eta$	0,362	0,295×	—	0,14	0,200	0,189	0,300
Äthylalkohol[2])	l	29,2	27,2×	—	16,7	19	18	27,1
$\varepsilon = 24$	$l \cdot \eta$	0,317	0,295×	—	0,181	0,206	0,195	0,294
Furfurol	l	—	19,6×	—	—	—	—	21,9
$\varepsilon = 41$	$l \cdot \eta$	—	0,293×	—	—	—	—	0,327
Aceton	l	—	93×	—	—	—	—	88
$\varepsilon = 21$	$l \cdot \eta$	—	0,294×	—	—	—	—	0,278
Methyläthylketon	l	—	73×	—	—	—	—	—
$\varepsilon = 18$	$l \cdot \eta$	—	0,293×	—	—	—	—	—
Acetylaceton	l	42,5	37,7×	—	—	—	—	36,5
$\varepsilon = 25$	$l \cdot \eta$	0,331	0,294×	—	—	—	—	0,285
Acetonitril	l	—	85×	—	—	—	60	93
$\varepsilon = 35$	$l \cdot \eta$	—	0,294×	—	—	—	0,21	0,32
Propionitril	l	77	71×	56	—	43	—	73
$\varepsilon = 27$	$l \cdot \eta$	0,32	0,293×	0,23	—	0,18	—	0,30
Benzonitril	l	—	23,8×	—	—	22	—	—
$\varepsilon = 26$	$l \cdot \eta$	—	0,295×	—	—	0,27	—	—
Nitromethan	l	—	47×	—	—	48	—	51
$\varepsilon = 39$	$l \cdot \eta$	—	0,293×	—	—	0,30	—	0,32
Nitrobenzol	l	—	16,1×	11,6	10	14	11	—
$\varepsilon = 36$	$l \cdot \eta$	—	0,295×	0,212	0,18	0,26	0,20	—
Epichlorhydrin	l	32,8	28,6×	21,5	—	—	—	—
$\varepsilon = 22$	$l \cdot \eta$	0,338	0,295×	0,221	—	—	—	—
Cyanessigsäure-äthylester	l	12,6	11,8×	—	—	—	6,7	12,1
$\varepsilon = 27$	$l \cdot \eta$	0,315	0,295×	—	—	—	0,17	0,303
Pyridin	l	—	33×	—	—	—	—	—
$\varepsilon = 12$	$l \cdot \eta$	—	0,294	—	—	—	—	—
Mittelwerte	$l \cdot \eta$	0,327 (außer Wasser)	(0,294)	0,223	0,165	?	0,193	0,303

[1]) Wo nichts anderes bemerkt, ist die Temperatur 25°. [2]) Weitere Ionen, deren Beweglich-
[4]) Mittelwert 0—100°. [5]) Von 18° auf 25° umgerechnet.

Digitized by Google

ichtwässerigen Lösungsmitteln[1])

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	NH_4^+	Pikrat$^-$	Cl^-	Br^-	J^-	CNS
40,0	154	199	202[3])	197[3])	30,7	207	78,1	76,7	56,6 (18°)
0,347[4])	(100°)	(100°)	(100°)	(100°)	0,270[4])	(100°)	für 100° nicht bekannt		
	0,44	(0,565)	(0,57)	(0,56)		(0,59)			
39	46	53,5	57	59	49	52	56	61	60
0,217	0,256	0,298	0,317	0,328	0,273	0,290	0,312	0,339	0,334
17,6	21,9	24,6	—	22	24,2	21,4	22,5	26,3	26
0,192	0,238	0,267	—	0,24	0,263	0,232	0,244	0,285	0,28
6,7	12,7	14,4	16,6	17,6	18,1×	—	—	28,4	—
0,10	0,190	0,215	0,248	0,263	0,270×	—	—	0,424	—
62[5])	64[5])	66[5])	—	77[5])	87	—	120[5])	116	130[5])
0,20	0,20	0,21	—	0,24	0,275	—	0,38	0,366	0,41
—	—	35	—	—	—	—	—	77	—
—	—	0,14	—	—	—	—	—	0,31	—
—	—	—	—	—	34,5×	—	—	37,5	—
—	—	—	—	—	0,269×	—	—	0,292	—
—	81	89	—	—	78×	—	100	109	126
—	0,28	0,31	—	—	0,270×	—	0,35	0,38	0,44
—	—	—	—	—	65×	—	—	92	—
—	—	—	—	—	0,268×	—	—	0,38	—
—	20	—	—	—	—	—	—	29,8	—
—	0,25	—	—	—	—	—	—	0,37	—
—	—	59	—	—	43×	—	—	64	—
—	—	0,37	—	—	0,268×	—	—	0,40	—
—	—	—	—	—	14,7×	—	—	21,9	—
—	—	—	—	—	0,269×	—	—	0,400	—
—	—	—	—	—	—	31,8	35,2	35,4	—
—	—	—	—	—	—	0,327	0,362	0,365	—
—	—	—	—	—	10,8×	—	—	14,9	—
—	—	—	—	—	0,270×	—	—	0,372	—
—	25	30	—	—	—	—	—	47	50
—	0,22	0,27	—	—	—	—	—	0,42	0,45
—	—	—	—	—	0,270	—	0,363	0,388	0,43
							(außer Wasser, 2 Alkoholen und 2 Ketonen)		

keiten nur in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol bekannt sind, s. in Tab. 17. [3]) Geschätzt.

Digitized by Google

gesetzt. Von den tabellierten anorganischen Ionen sind also in Wasser nur die $l \cdot \eta$-Werte von Li^+ und Na^+ mit denen in den anderen Medien streng vergleichbar.

Zu den in Tabelle 14 zusammengestellten Ionenbeweglichkeiten und $l \cdot \eta$-Produkten ist zu sagen, daß sie leicht mit Fehlern von mehreren Prozenten (ev. bis 10%) belastet sein können. Abgesehen von den Fehlern der Leitfähigkeitsmessungen selbst sind erstens die Λ_x-Werte häufig nur mit geringer Sicherheit zu ermitteln, da die Messungen nicht bis zu den wünschenswerten hohen Verdünnungen durchgeführt wurden. Zweitens bringt es die Eigenart der Berechnung mit sich, daß Fehler in den Grenzleitfähigkeiten eines einzigen Salzes (meist $N(C_2H_5)_4 \cdot J$) die Beweglichkeiten aller anderen Ionen fälschen. Und endlich machen sich die oft recht großen Unsicherheiten der Viskositäten in starkem Maße geltend.

Studieren wir mit der durch diese Feststellung gebotenen Vorsicht die Tabelle, so ergeben sich folgende wichtigen Tatsachen:

1. Außer den beiden Ionen, die als Grundlage der Berechnung dienten, und deren $l \cdot \eta$-Werte also willkürlich gleich gemacht wurden, ergeben konstante Werte dieses Produktes in allen Lösungsmitteln: $N(C_3H_7)_4^+$, $N(C_5H_{11})_4^+$, $HN(C_5H_{11})_3^+$, Piperidin$^+$. Nehmen wir hinzu die Konstanz beim Pikrat-Ion in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, ferner die annähernde Konstanz bei $N(CH_3)_4^+$ (außer Wasser), sowie (aus Tabelle 17) bei den beiden Dinitrobenzoesäuren und der Styphninsäure (= Trinitroresorcin), so ergibt sich wiederum eine befriedigende Bestätigung der Waldenschen Regel; zugleich wird dadurch das Vertrauen zu den erhaltenen Zahlen befestigt. Die Schwankungen beim $N(CH_3)_3$ $(C_7H_7)^+$ lassen eine Nachprüfung der zugrunde liegenden Messungen am Jodid von Creighton und Way erwünscht erscheinen; vorher irgendwelche Schlüsse darauf aufzubauen, wäre verfrüht, da die Meßreihen nicht bis zu genügend hohen Verdünnungen durchgeführt sind. — Wir bemerken ferner — in einem Teil der Lösungsmittel — die annähernde Konstanz beim NH_4^+-Ion, sowie bei Br^-, J^-, CNS^-.

2. Die Reihenfolge der Beweglichkeiten in der Alkalireihe bleibt dieselbe wie in Wasser. (Dasselbe läßt sich ferner rein qualitativ feststellen bei Formamid, Glycerin, Ammoniak und Selenoxychlorid als Lösungsmitteln.) In der Halogenreihe tritt eine Verschiebung insofern ein, als in Wasser die Reihenfolge $Br^- > J^- > Cl^-$ ist, in anderen Lösungsmitteln (den Alkoholen, Acetonitril, Epichlorhydrin, Schwefeldioxyd) aber $J^- > Br^- > Cl^-$; hier steigt also gerade wie bei den Alkalimetallen die Wanderungsgeschwindigkeit mit der Größe der Ionen-Eigenkörper (Ausnahmen sind außer Wasser noch Aceton und Ammoniak).

Digitized by Google

3. Das Verhältnis der Beweglichkeiten von K^+ und J^- zu $N(C_2H_5)_4^+$ und Pikrat$^-$ ist großen Schwankungen unterworfen und durchweg viel kleiner als in Wasser selbst bei 100°. Die betreffenden Verhältniszahlen, nach der DK der Lösungsmittel geordnet, sind:

Tabelle 15

Lösungsmittel	DK	$l_{K^+}/l_{N(C_2H_5)_4^+}$	l_{J^-}/l_{Pikrat^-}
Wasser (100°)	58	(1,95)	(2,2—2,3) geschätzt
Furfurol	41	0,74	1,57
Nitromethan	39	1,26	1,49
Nitrobenzol	36	—	1,49
Acetonitril	35	1,05	1,40
Methylalkohol	30	0,99	1,25
Propionitril	27	—	1,41
Cyanessigsäureäthylester	27	—	1,38
Acetylaceton	25	—	1,09
Äthylalkohol	24	0,90	1,09
Aceton	21	0,71	1,33
Methyläthylketon	18	0,48	1,15 geschätzt
Pyridin	12	0,91	1,55 geschätzt

Die Zahlen zeigen, daß eine Abhängigkeit von der DK nicht besteht.

4. Eigentümlich ist das Verhältnis der Beweglichkeiten der anorganischen Anionen und Kationen zueinander. Wir greifen folgende Verhältniszahlen heraus:

Tabelle 16

Lösungsmittel	DK	l_{Cl^-}/l_{K^+}	l_{J^-}/l_{Na^+}	l_{J^-}/l_{K^+}
Wasser (100°)	58	1,04	ca. 1,4	ca. 1,1
Methylalkohol	30	0,97	1,33	1,14
Äthylalkohol	24	0,87	1,20	1,07
Nitromethan	39	—	—	1,08
Acetonitril	35	—	1,35	1,22
Benzonitril	26	—	1,49	—
Aceton	21	—	1,81	1,76
Methyläthylketon	18	—	—	2,20
Furfurol	41	—	2,24	1,97
Pyridin	12	—	1,88	1,57

Digitized by Google

Während also in der ersten Gruppe der Lösungsmittel, die das Wasser, die Alkohole und Nitromethan umfaßt, die aufgeführten Verhältniszahlen ziemlich nahe bei 1 liegen, sehen wir, daß bei den Ketonen, Furfurol und Pyridin die Anionen rund doppelt so schnell wandern wie die Kationen. Die Nitrile bilden den Übergang. Mit den DK besteht sichtlich kein Zusammenhang. — Wir werden im Teil C den Versuch machen, diese auffälligen Verschiebungen zu deuten.

Zur Ergänzung teilen wir noch einige Ionenbeweglichkeiten in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol mit (Tabelle 17), die sich, soweit die Alkohole in Frage kommen, großenteils auf Messungen von Goldschmidt und seinen Mitarbeitern (G.), Lloyd und Pardee[1]) (L. u. P.) und Frazer und Hartley[2]) stützen. Gegen unsere ältere Zusammenstellung[3]) haben sich die Werte in den Alkoholen etwas verschoben, da wir damals die Messungen von Lloyd und Pardee, Frazer und Hartley, Goldschmidt und Dahll sowie Goldschmidt und Aarflot[4]) noch nicht berücksichtigen konnten. Mit den Tabellen 16 und 17 sind die gegenwärtig bekannten Ionenbeweglichkeiten in nichtwässerigen Lösungsmitteln im wesentlichen vollständig wiedergegeben.

Übrigens sind, wie hier angemerkt sei, in neuerer Zeit einige vertrauenswürdige Überführungsmessungen in den beiden Alkoholen bei genügend hohen Verdünnungen ausgeführt worden, an denen wir unsere Ionenbeweglichkeiten prüfen wollen. So fand Krumreich[5]) für $AgNO_3$ in Äthylalkohol folgende Kationüberführungszahlen (n_k):

durch direkte Überführungsmessungen: $n_k = 0{,}410$,
durch Messung von Konzentrationsketten: $n_k = 0{,}390$.

Ferner haben Gibbons und Getman[6]) für das gleiche Salz nach der Hittorfschen Methode folgende n_k-Werte erhalten:

Methylalkohol	0,07 m $AgNO_3$	$n_k = 0{,}426$
	0,1 m $AgNO_3$	$n_k = 0{,}422$
Äthylalkohol	0,05 m $AgNO_3$	$n_k = 0{,}397$.

Wir berechnen dagegen (Tabelle 17) für Methylalkohol $n_k = 0{,}460$, für Äthylalkohol $n_k = 0{,}395$. (Die Messungen von Gibbons und Getman in Methylalkohol bedürfen der Nachprüfung, da Frazer und Hartley bei ihren äußerst sorgfältigen Leitfähigkeitsmessungen, die unseren Ionen-

[1]) Lloyd u. Pardee, Publ. Carnegie Inst. Wash. Nr. 260 (1918).
[2]) Frazer u. Hartley, Proc. Roy. Soc. A **109**, 351 (1925).
[3]) Walden u. Ulich, ZS. f. phys. Ch. **114**, 297 (1925).
[4]) Goldschmidt u. Dahll, ZS. f. phys. Ch. **114**, 1 (1924); Goldschmidt u. Aarflot, ZS. f. phys. Ch. **117**, 312 (1925), **119**, 1 (1926).
[5]) Krumreich, ZS. f. Elekt.-Ch. **22**, 446 (1916).
[6]) Gibbons u. Getman, Journ. Am. Chem. Soc. **36**, 1630 (1914).

Digitized by Google

Tabelle 17

Ion	Lösungsmittel: Wasser		Methylalkohol		Äthylalkohol	
	l_{25}	$l \cdot \eta$	l_{25}	$l \cdot \eta$	l_{25}	$l \cdot \eta$
H	637 (100°)	(1,83)	143	0,796	61,6	0,669
Cs	203 (100°)	(0,583)	62	0,344	—	—
Ag	53,9 (18°)	(0,569)	52	0,289	17	0,185
$H_2N(C_2H_5)_2$	38	0,34	56	0,311	25,7	0,279
$H_3N(i\text{-}C_4H_9)$	38	0,34	47	0,261	20,9	0,227
F	46,7 (18°)	(0,493)	40	0,222	—	—
NO_3	187 (100°)	(0,536)	61	0,339	26	0,282
ClO_4	179 (100°)	(0,508)	69	0,384	—	—
Methylat	—	—	52	0,289	—	—
Formiat	56,5	0,505	—	—	23,3	0,253 G.
					20,2	0,228 L. u. P.
Acetat	39,2	0,359 Mittelwert (0—100°)	—	—	17,9	0,194
Propionat	—	—	—	—	17,4	0,189
Butyrat	35,1	0,314	—	—	17,0	0,185
Chloracetat	42	0,376	—	—	19,3	0,210
Dichloracetat	38,3	0,342	51	0,284	23	0,25 G.
					20,9	0,227 L. u. P.
Trichlorazetat	36,6	0,327	46	0,256	20,8	0,226
Cyanacetat	38,8	0,347	—	—	—	—
Trichlorbutyrat	—	—	45	0,250	20,4	0,221
Benzoat	33,5	0,300	—	—	17,3	0,188
o-Toluat	34	0,30	—	—	16,6	0,180
m-Toluat	34	0,30	—	—	15,2	0,165
p-Toluat	34	0,30	—	—	15,2	0,165
Salicylat	36	0,32	49	0,272	19,5	0,212
m-Oxybenzoat	32	0,29	—	—	15,0	0,163
p-Oxybenzoat	31	0,28	—	—	14,2	0,154
o-Chlorbenzoat	32,6	0,292	—	—	17,3	0,188
p-Chlorbenzoat	—	—	—	—	17,3	0,188

Digitized by Google

Tabelle 17 (Fortsetzung)

Ion	Lösungsmittel: Wasser		Methylalkohol		Äthylalkohol	
	l_{25}	$l \cdot \eta$	l_{25}	$l \cdot \eta$	l_{25}	$l \cdot \eta$
m-Brombenzoat .	34	0,30	—	—	14,8	0,161
p-Brombenzoat .	—	—	—	—	15,6	0,169
o-Aminobenzoat .	35,9	0,321	—	—	16,1	0,175
m-Aminobenzoat .	33,0	0,295	—	—	—	—
p-Aminobenzoat .	34	0,30	—	—	15,5	0,168
o-Nitrobenzoat .	31,7	0,284	—	—	17,4	0,189
m-Nitrobenzoat .	—	—	—	—	16,9	0,184
p-Nitrobenzoat .	32	0,29	—	—	17,1	0,186
2,4-Dinitrobenzoat	—	—	41	0,228	20	0,22 G.
					18,3	0,198 L. u. P.
3,5-Dinitrobenzoat	28,7	0,257	42	0,234	18,6	0,209
½-Styphnat . . .	—	—	66	0,367	31—35	0,34—0,38

beweglichkeiten zugrunde liegen, um 10% höhere Werte erhielten, als Gibbons und Getman bei den ihren.)

Ferner finden Harned und Fleysher[1]) durch EMK-Messungen folgende n_k-Werte für verdünnte äthylalkoholische HCl-Lösungen:

Molarität = 0,001 0,002 0,005 0,01 0,02.
n_k = 0,753 0,738 0,718 0,702 0,687.

Wir berechnen aus unsern Ionenbeweglichkeiten $n_k = 0{,}742$. Nonhebel und Hartley[2]) wandten die gleiche Methode auf methylalkoholische HCl-Lösungen an und fanden für verdünnte Lösungen:

Molarität = 0,00447 0,00746 0,00864 0,0154 0,0190 0,0206
n_k = 0,732 0,736 0,737 0,742 0,748 0,744;

wir berechnen 0,736.

(Im Gegensatz zu diesen guten Übereinstimmungen erhielt Grant[3]) für verdünnte methylalkoholische Lösungen von $N(C_2H_5)_4J$ u. a. folgende Werte:

Mittl. Verdünnung = 40,0 50,1 57,7 74,5 136,9 160,0 640,0 ∞
(Mol/l) n_k = 0,214 0,238 0,256 0,267 0,273 0,275 0,277 0,280(?)

während wir aus Tabelle 14 $n_k = 0{,}47$ entnehmen. Doch widerspricht der abnorm niedrige Grenzwert Grants auch allen bisherigen Annahmen anderer Autoren [Carrara, Dempwolff, Walden] durchaus.)

[1]) Harned u. Fleysher, Journ. Am. Chem. Soc. **47**, 82, 92 (1925).
[2]) Nonhebel u. Hartley, Phil. Mag. (6) **50**, 729 (1925).
[3]) Grant, Trans. Faraday Soc. **20**, 385 (1924).

Digitized by Google

C. Der Einfluſs der elektrischen Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittel auf die Ionenbeweglichkeit

1. Die Wirkung der umgebenden Dipole auf die Ionenwanderung Das Solvatationsproblem

Soll der Versuch gemacht werden, die auf den vorhergehenden Seiten gesammelten empirischen Ergebnisse auf Grund unserer Kenntnisse über den Zustand der Ionen in den Lösungen zu deuten und neue Schlußfolgerungen zu ziehen, so müssen wir vor allem die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Ionen und Dipolmolekülen und ihren Einfluß auf die Ionenwanderung untersuchen.

Ein wichtiger und viel erörterter Versuch in dieser Richtung ist von Born[1]) gemacht worden. Die Bornsche Rechnung geht bekanntlich von der Feststellung aus, daß auf die ein Ion umgebenden Dipolmoleküle bei dessen Fortbewegung ein Dreheffekt ausgeübt wird. Da sie sich hierbei an den benachbarten Teilchen reiben, so haben wir es mit einem Energie verzehrenden Vorgang zu tun, der der gewöhnlichen hydrodynamischen Reibung analog ist und zu einer Verlangsamung des Ions führt. Bei kleinen Ionen muß dieser Effekt stärker zur Geltung kommen als bei großen (gleiche Ladung vorausgesetzt), des stärkeren Feldes wegen. Die Rechnung schien somit zu den befriedigenden Erfolg zu führen, die bekannte Umkehr der Ionenbeweglichkeiten in der Alkalireihe erklären zu können. (Wir haben oben, S. 36, gesehen, daß sich diese Umkehr nicht nur auf Wasser beschränkt, sondern auch alle anderen bisher daraufhin untersuchten Medien umfaßt — unsicher ist nur Acetophenon —, und daß sich in den meisten nichtwässerigen Lösungsmitteln die Halogenreihe Cl^-, Br^-, J^- ebenso verhält. In Wasser gilt übrigens die gleiche Gesetzmäßigkeit auch für die Reihe Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}. Weitere Analoga zu dieser Umkehr werden weiter unten, S. 53, noch angeführt.)

Späterhin hat sich jedoch gezeigt, daß die Bornsche Theorie nicht haltbar ist. Zuerst wiesen Walden und Ulich[2]) nach, daß die Temperaturveränderlichkeit der Ionenwanderung mit den Folgerungen der Theorie unvereinbar ist. Bald darauf erschien auch eine durch Born selbst angeregte Arbeit von H. Schmick[3]), in der gezeigt wird, daß die nur für schwache

[1]) Born, ZS. f. Phys. 1, 221 (1920). Vgl. auch R. Lorenz, ZS. f. Elekt.-Ch. 26, 424 (1920) und „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit", Leipzig 1922. Eine einfachere Ableitung bei Debye, Marx' Handb. d. Radiologie, VI, S. 665.

[2]) Walden u. Ulich, ZS. f. phys. Ch. 107, 219 (1923).

[3]) H. Schmick, ZS. f. Phys. 24, 56 (1924).

Digitized by Google

Felder ausgeführte Rechnung Borns in der näheren Umgebung der Ionen, auf die es doch gerade ankommt, ihre physikalische Gültigkeit verliert[1]). Hier ist dagegen zu berücksichtigen, daß die Polarisation (d. h. die Ausrichtung der Dipole durch das Ion) bei sehr starkem Anwachsen der richtenden Kräfte einen Sättigungswert erreicht, der der vollständigen Festlegung aller Dipole entspricht. Die Polarisation P in Abhängigkeit von der Feldstärke F wird dargestellt durch den Langevinschen Ausdruck[2])

$$P = N\mu \left(\mathfrak{Cotg}\ \beta - \frac{1}{\beta}\right)$$

wo $\beta = \frac{\mu F}{kT}$ ist. (N stellt dar die Anzahl der Moleküle pro Volumeinheit, μ das Dipolmoment eines Moleküls, k die Boltzmannsche Konstante.) Für kleine Feldstärken geht dieser Ausdruck durch Reihenentwicklung in die lineare Näherung

$$P = \frac{1}{\beta} N \frac{\mu^2}{kT} F$$

über, aus der also — entsprechend der Abhängigkeit der Feldstärke von der Entfernung — ein Absinken der Polarisation proportional dem Quadrate des Abstands vom Ion folgt. Für sehr große F dagegen nähert sich P gemäß der Entwicklung

$$P = N\mu \left(1 - \frac{1}{\beta} + 2e^{-2\beta} \ldots\right)$$

dem Werte $N\mu$, der Sättigung. Die Abhängigkeit der Polarisation von dem Abstand r vom punktförmig gedachten Ion ist schematisch dargestellt in Fig. 1 (ausgezogene Kurve); die gestrichelte Linie gibt den Verlauf der linearen Näherung, die im Abstand r_s den Sättigungswert erreicht. In dem Gebiet innerhalb eines Umkreises mit dem Radius r_s, das wir als „Sättigungskugel" bezeichnen wollen, sind nun, wie Schmick zeigt, nicht nur die Drehfreiheitsgrade, sondern alle 6 Freiheitsgrade in gleicher Weise weitgehend gefesselt. Dadurch ist die Flüssigkeit mehr oder weniger „erstarrt" und der freie Austausch der Moleküle behindert. Im Kern der Kugel kann es sogar bis zur vollständigen Bindung einer Anzahl von Dipolen, also bis zur stabilen Solvatation kommen. Schmick vergleicht den Zustand der Flüssigkeit im Inneren der Kugel mit einem Zustand erhöhter Viskosität. Wenn die Zähigkeit unendlich groß wird, führt die Rechnung zu dem Resultat, daß die Sättigungskugel mit dem Ion gleichsam verwächst und der „Radius der Wanderung" (d. h. der Radius, der in die Formel von Stokes eingesetzt,

[1]) Zum Folgenden ist auch wichtig die Arbeit von Gyemant, ZS. f. Phys. 30, 240 (1924).

[2]) Vgl. Marx' Handb. d. Radiologie, VI, Artikel Debye, S. 618f.

Digitized by Google

die Wanderungsgeschwindigkeit ergibt) gleich dem der Sättigungskugel wird. Für kleinere Viskositäten im Inneren der Kugel, d. h. in dem Falle, daß die Erstarrung eine nicht vollständige ist, muß der scheinbare Radius der Wanderung immer kleiner sein, als der der dielektrischen Sättigungssphäre.

Es ergibt sich aber bei dieser Betrachtung, daß der Umkehreffekt unerklärt bleibt. Faßt man nämlich, wie es Schmick in seinen Rechnungen tut, das umgebende Medium als ein Kontinuum auf, so erhält man für die Wirkungssphären gleich geladener Ionen gleiche Radien, nicht aber größere Radien für die kleineren Ionen, wie es doch zur Erklärung der Umkehr notwendig wäre. Schmick schließt daher, daß die kontinuumsmäßige

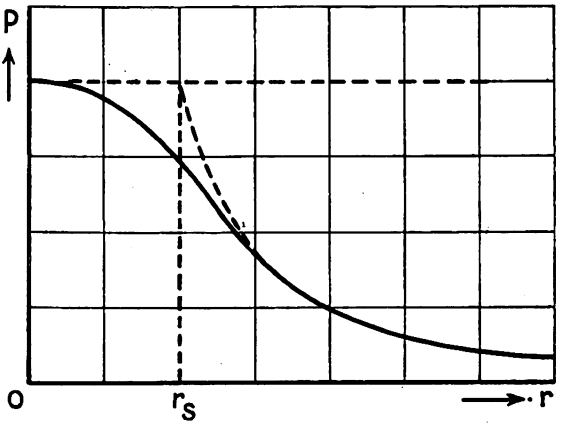


Fig. 1

Betrachtung hier versagt, und daß die molekularen Eigenschaften der Wasserdipole berücksichtigt werden müssen. Es sei die Möglichkeit vorhanden, daß das einfache Bild stabiler Hydratation überwiegend zu Recht bestehe.

Dieser von Schmick nur kurz angedeutete Erklärungsversuch des Umkehreffektes kann offenbar nur zum Ziele führen, wenn die Solvathülle im wesentlichen aus einer einfachen Molekülschicht besteht. Wir werden weiter unten (S. 50) zeigen, daß das im allgemeinen richtig sein dürfte, und daß diese Tatsache auch in einem anderen Fall wichtige Erklärungsmöglichkeiten eröffnet. Wir werden auch den Versuch machen, die molekularen Eigenschaften der Dipole, deren Berücksichtigung Schmick als notwendig erkennt, sowie auch die der Ionen in unsere Betrachtungen einzustellen. Hier sei zunächst nochmals die wichtige (noch wenig beachtete) Tatsache hervorgehoben, daß diese neueste physikalische Arbeit aus der Bornschen Schule doch wieder auf die alte Anschauung der stabilen Sol-

Digitized by Google

vatation zurückgekommen ist. Ferner läßt sie es als statthaft erscheinen, auch für Ionen wieder allgemein die Gesetze hydrodynamischer Reibung in 1. Annäherung als gültig anzusehen, selbst in dem Falle, daß stabile Solvatation noch nicht erreicht wird. Schmick selbst nimmt an, daß das Cs^+- und Rb^+-Ion, die er als nicht hydratisiert ansieht, im Wasser nach dem Stokesschen Gesetz wandern.

Aus den Überlegungen Schmicks scheint sich weiter zu ergeben, daß der „Radius der Wanderung" (im Sinne des Stokesschen Gesetzes) doch keine so rein fiktive Größe ist wie in der ursprünglichen Bornschen Theorie, sondern den wirklichen Radius des wandernden Körpers, nämlich des eventuell solvatisierten Ions, wenigstens angenähert darstellt. Inwieweit dieser Radius eine konstante Größe oder z. B. temperatur- und druckabhängig ist, bleibt aber noch zu beantworten.

Wir müssen diese Folgerungen noch einmal im Hinblick auf die Arbeiten Lenards betrachten. Dieser wurde bei seiner so eingehenden Diskussion der Ionenwanderung in Flüssigkeiten[1]) zu der Schlußfolgerung geführt, daß hydrodynamische Wanderung für Ionen (ebenso wie für ungeladene Teilchen) von geringerem Radius als dem Sechsfachen der Lösungsmittelmoleküle (hierzu gehören die meisten anorganischen Ionen in wohl allen Medien) nicht in Frage kommen könne. Jetzt muß es uns indeß so scheinen, als ob diese Überlegungen (vgl. S. 7f.) den zwischen Ion und Medium herrschenden Kräften nicht gerecht werden. Im Sinne der Lenardschen Darstellung liegt dies offenbar daran, daß durch die Wirkung dieser Kräfte und infolge der Ausbildung der Sättigungskugel die umgebenden Moleküle des Lösungsmittels auch außerhalb der „Stoßzeiten" beeinflußt werden und die „Stoßzeiten" selbst nicht mehr verschwindend kurz sind gegenüber den Zwischenzeiten ungestörter Beschleunigung. Gaskinetische Betrachtungen können in unmittelbarer Nähe des Ions also nicht einmal mehr annäherungsweise zulässig sein. — —

Der empirische Befund (hauptsächlich die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit) ergab, daß die Ionen hinsichtlich ihrer Stellung zum Stokesschen Gesetz in 3 Gruppen einzuteilen sind:

1. Sehr große Ionen, die auch der Waldenschen Regel gehorchen (Beispiel: $N(C_2H_5)_4^+$-, Pikration).

2. Ionen, die dem Stokesschen Gesetz, aber nicht der Waldenschen Regel gehorchen (Beispiel: Li^+, Ca^{++} in Wasser, alle nicht zur Gruppe 1 gehörigen Ionen in allen daraufhin untersuchten nichtwässerigen Lösungsmitteln außer Glycerin).

---

[1]) Lenard, Ann. d. Phys. **61**, 718 (1920).

Digitized by Google

3. Ionen, die vom Stokesschen Gesetz abweichen (Beispiel: K^+, Cl^- in Wasser und Glycerin).

Die Ionen der 1. Gruppe sind sicher nicht oder nur ganz wenig solvatisiert und dürften auch ohne die besondere Wirkung ihrer Ladung, lediglich durch ihre Größe, dem Stokesschen Gesetz unterliegen. Der Radius, den man für sie nach diesem berechnet, ist also sehr nahe der des Ioneneigenkörpers (oder richtiger: der an dessen Stelle gedachten Kugel). Die Ionen der 2. Gruppe müssen als solvatisiert angesehen werden. Die Berechnungen von Lorenz[1]) ergeben in der Tat, daß die Beweglichkeiten von Li^+, Mg^{++}, Ca^{++} usw. in Wasser durchweg kleiner sind, als sich nach der Größe ihrer Eigenkörper erwarten ließe (z. B. für Li^+ $l_{25} = 40$ statt 60—87), während die zur Gruppe 3 gehörigen Ionen entweder annähernd richtige oder sogar zu große Beweglichkeiten aufweisen. Daß die solvatisierten Ionen der 2. Gruppe auch bei Temperaturänderungen ihren Radius beibehalten (und nicht etwa mit steigender Temperatur Solvatmoleküle verlieren), scheint nicht besonders auffällig. Da die Solvatation von sehr großen energetischen Effekten begleitet ist[2]), läßt sich voraussehen, daß sich das Solvatationsgleichgewicht in den allein in Frage kommenden kleinen Temperaturintervallen noch nicht sehr merklich verschieben kann[3]).

Erhebliche Schwierigkeiten bereitet nach wie vor der Fall der vom Stokesschen Gesetz abweichenden Ionen. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß diese Abweichung nur scheinbar ist und auf einer Veränderung des Radius beruht, ein Standpunkt, der durch den Ausgang des Wienschen Experimentes und aus anderen Gründen (vgl. S. 28 f.) nahe gelegt wird, so wäre die Änderung der Beweglichkeit dieser Ionen mit der Temperatur dadurch zu deuten, daß sie bei niederer Temperatur noch keine stabile Hydrathülle besäßen, bei höherer aber eine solche ausbildeten. Der Ausbau dieser Hülle müßte Zeit erfordern (unter den Verhältnissen des Wienschen Versuchs größenordnungsmäßig 10^{-6} sec). Ein solches Verhalten (bei steigender Temperatur zunehmende Hydratation) wäre natürlich höchst auffällig und widerspräche auf den ersten Blick dem, was aus thermodynamischen Gründen, der positiven Wärmetönung wegen, zu erwarten wäre. Doch könnten hier ja Änderungen in der elektrischen

---

[1]) R. Lorenz, „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit", S. 94—98.

[2]) Vgl. Fajans, Naturwissenschaften 9, 733 (1921).

[3]) Es wäre nicht richtig, anzunehmen, daß z. B. Ionenhydrate in Wasser mit steigender Temperatur in ähnlicher Weise Wasser verlieren müssen, wie kristallisierte Hydrate, denn bei der Hydratation eines freien Ions wird weit mehr Energie frei als bei der eines im Ionengitter gebundenen. Im zweiten Falle ist also die einer geringen Temperatursteigerung entsprechende Zunahme der thermischen Energie von ungleich größerem Einfluß.

Digitized by Google

Wechselwirkung zwischen Ion und Dipolen eine Rolle spielen, von denen wir noch keine Kenntnis haben. Leider wissen wir von den zwischen den einzelnen Molekülen wirksamen Kräften und den für sie in Betracht kommenden dielektrischen Verhältnissen so wenig, daß wir diese Möglichkeit weder zu stützen noch zu widerlegen vermögen.

Höchst bedauerlich ist es unter diesen Umständen, daß das gegenwärtig vorliegende experimentelle Material nicht einmal auszusagen gestattet, in Lösungsmitteln welcher Art überhaupt Abweichungen vom Stokesschen Gesetz zu erwarten sind. Die Beantwortung dieser Frage würde gewiß auch die Theorie dieser Abweichungen einen Schritt fördern.

In einer kurz nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienenen Veröffentlichung von M. Wien[1]) werden folgende vier Erklärungsmöglichkeiten für die Abweichungen vom Stokesschen Gesetz (bei Wien: Nichtübereinstimmung zwischen den T.K. der Fluidität und Leitfähigkeit) in Wasser aufgezählt: 1. Abnahme des Dissoziationsgrades mit steigender Temperatur; 2. Zunahme der Hydratation mit der Temperatur; 3. auf der Grundlage der Bornschen Theorie: Änderung der elektrischen Wirkungen zwischen Ion und Lösungsmittel; 4. auf der Grundlage der Lenardschen Anschauungen: Abnahme der Polymerisation des Wassers mit der Temperatur[2]). Die 1. Möglichkeit kommt für uns, die wir unsere Beweisführung hauptsächlich auf den Ionenbeweglichkeiten in unendlich verdünnter Lösung aufbauten, nicht in Frage. Zu 2 meint Wien in Übereinstimmung mit unseren vorhergegangenen Erörterungen, daß eine Zunahme der Hydratation mit steigender Temperatur nicht recht verständlich sei. Die 3. Erklärungsmöglichkeit, die auch Wien wegen des von ihm beobachteten Zeiteffektes für undiskutabel hält, scheint uns durch unsere ältere Veröffentlichung[3]) hinlänglich widerlegt. Zudem hat sich der Stand der Dinge durch die Arbeit Schmicks wesentlich verschoben, wie auf den vorhergegangenen Seiten dargelegt wurde. Die 4. Möglichkeit lehnt Wien im wesentlichen aus denselben Gründen wie wir (s. S. 28 und 44) ab.

Eine allseitig befriedigende Lösung der hier bestehenden Schwierigkeiten scheint also in der Tat gegenwärtig noch nicht möglich zu sein.

---

[1]) M. Wien, Ann. d. Phys. 77, 584 (1925).

[2]) Nach Lenards eigenen Äußerungen (Ann. d. Phys. 61, 731 [1920]) hat jedoch die Temperaturzunahme der Ionenbeweglichkeit bei kleinen Ionen mit der Abnahme der Viskosität gar nichts zu tun (vgl. unser Zitat S. 28). Vielmehr wird sie erklärt teils durch die Änderung des Freiraumfaktors und der Molekulargeschwindigkeit, teils durch die Depolymerisation des Wassers und durch eine Abnahme der Hydratation.

[3]) Walden u. Ulich, ZS. f. phys. Ch. 107, 228f. (1923).

Digitized by Google

2. Die Abhängigkeit der Solvatation von den molekularen Eigenschaften

Die von einem Ion auf die Dipole der ersten Schicht ausgeübte Kraft hängt ab von der Stärke der Ionenladung und ihrem Sitz (ob mehr an der Oberfläche oder im Zentrum), ferner vom Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle und der Lage der elektrischen Asymmetriezentren in ihnen. Erst für die auf die folgenden Schichten ausgeübte Kraft würde auch der Einfluß der (unbekannten) DK der ersten Schicht ins Gewicht fallen. Doch kommt, wie wir sehen werden, für die Solvatation wohl nur die erste Schicht in Frage.

Halten wir zunächst das Ion konstant und variieren das Lösungsmittel, so müssen uns die Wirkungen des Dipolmoments und der Lage des Dipols im Molekül entgegentreten. Das Dipolmoment selbst ist anscheinend in den Molekülen der meisten für uns in Frage kommenden Lösungsmittel von ziemlich ähnlicher Größe und wird daher, verglichen mit der Lage der Pole, geringeren Einfluß haben. Doch wäre es natürlich wünschenswert auch diesen Faktor zu berücksichtigen; bisher sind aber noch zu wenig Zahlenwerte bekannt. Es sei daher gleich zum zweiten Punkte (Lage des Dipols im Molekül) übergegangen.

Die Ursache der ungleichmäßigen Ladungsverteilung im Molekül wird in vielen Fällen die besonders starke (positive oder negative) Elektronenaffinität eines einzigen oder ganz weniger Atome sein (namentlich O, Cl, ev. auch H), mit deren Plätzen im Molekül dann auch der eine oder beide Pole nahezu zusammen fallen werden; wir fassen also als Sitz der Pole nicht, wie es sonst auch üblich ist, die Schwerpunkte aller positiven und negativen Ladungen auf, sondern prüfen die einzelnen Atome auf ihre Ladung und finden dadurch semiheteropolare Gruppen als die Ursachen der elektrischen Asymmetrie. So dürfte in den Alkoholen der Dipol an der O^-—H^+-Gruppe haften, während der Kohlenwasserstoffrest eine sehr ausgeglichene Ladungsverteilung besitzen und die Ausbildung der Pole kaum beeinflussen wird. Beweis dafür ist die sehr nahe Übereinstimmung der Dipolmomente von Wasser und den Alkoholen. Bekannt sind bisher folgende:

(siehe Tabelle S. 48)

Bei den Alkoholen liegen demnach die beiden Pole frei an der Oberfläche des Moleküls. Anders z. B. beim Aceton: Hier dürfte der negative Pol mit dem Sauerstoffatom zusammenfallen, das in Ermangelung eines ausgesprochenen positiven Partners dem ganzen übrigen Rest eine positive Ladung aufzwingt. Die folgende Figur 2 möge dies schematisch darstellen (die + und — sollen die Lage der Pole angeben).

Diese Verhältnisse werden auf die Festigkeit, mit der die erste Dipolschicht am Ion haftet, von schwerwiegendem Einfluß sein. Positive Ionen

Digitized by Google

Substanz	Dipolmoment	Autor
Wasser	$1{,}87 \cdot 10^{-18}$	Jona 1919
Methylalkohol	$1{,}64 \cdot 10^{-18}$	Debye[1])
Äthylalkohol	$1{,}64 \cdot 10^{-18}$	,,
Propylalkohol	$1{,}66 \cdot 10^{-18}$	,,
,,	$1{,}53 \cdot 10^{-18}$	L. Lange 1925
Butylalkohol	$1{,}65 \cdot 10^{-18}$	,,
Isobutylalkohol	$1{,}72 \cdot 10^{-18}$	,,
Dimethyläthylkarbinol	$1{,}83 \cdot 10^{-18}$	,,
Isoamylalkohol	$1{,}76 \cdot 10^{-18}$	,,

werden im Aceton viel stärker zur Solvatation neigen, als negative, da der negative Pol der Acetonmoleküle freier liegt. Dagegen werden bei den Alkoholen und Wasser Ionen beider Art ziemlich gleiche Bedingungen vorfinden[2]).

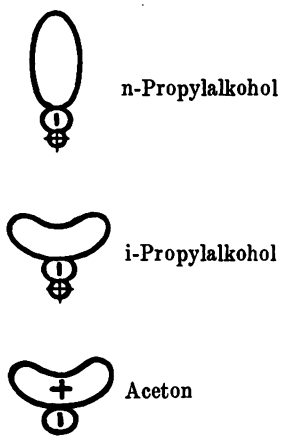


Fig. 2

Wir erblicken hierin die Ursache zu den auf Seite 37 (Tabelle 16) aufgedeckten sehr eigenartigen Verhältnissen der Beweglichkeiten positiver und negativer Elementarionen zueinander: In den Alkoholen und Wasser liegen die Verhältnisse $l_{Cl-} : l_{K+}$, $l_{J-} : l_{Na+}$, $l_{J-} : l_{K+}$ in der Nähe von 1 (bis ca. 1,4). In den Ketonen dagegen wandern die negativen Ionen rund doppelt so schnell! Der Aldehyd Furfurol reiht sich, wie zu erwarten, den Ketonen an, ebenso

[1]) Nach Messungen von Philip 1897.

[2]) Nach Fajans (Naturw. 9, 728 [1921]) wirken in Wasser die Anionen etwas stärker polarisierend als die Kationen. Auch Fajans begründet dies mit einer asymmetrischen Lage des Dipols im Wassermolekül.

Digitized by Google

Pyridin[1]), wo wahrscheinlich der Stickstoff eine negative Rolle spielt und die positive Ladung über den voluminösen Rest verteilt sein dürfte; dagegen neigt Nitromethan, wo vermutlich die negative Ladung über die NO_2-Gruppe, die positive über den CH_3-Rest „zersplittert" ist, also für beide ziemlich gleiche Verhältnisse bestehen, den Alkoholen zu.

Betrachten wir ferner z. B. Antimontrichlorid als Lösungsmittel. Hier wird die positive Ladung des zentralen Sb-Atoms durch die umgebenden negativen Cl-Atome sicherlich so weitgehend abgeschirmt, daß die Vorbedingungen zur Solvatation in ganz besonderem Maße zuungunsten der negativen Ionen verschoben sein werden. In der Tat liegt die Überführungszahl des Cl^- in diesem Solvens nach Klemensiewicz[2]) (Messungen von Frycz und Tolloczko) für KCl und NH_4Cl bei den abnormen Werten 0,875 bzw. 0,860. Hier soll also Cl^- 6—7 mal so schnell wandern als die betreffenden Kationen![3])

Für ein Lösungsmittel, wo der positive Pol peripher sitzt, der negative aber zentral oder „zersplittert", würden wir nach den hier vertretenen Anschauungen eine Umkehr der Wanderungsverhältnisse voraussagen, die positiven Ionen müssen schneller wandern als die negativen. Ein solches Medium ist vielleicht Urethan $H_2N \cdot C(O) \cdot OC_2H_5$, in dem bekanntlich ein H durch Metalle leicht ersetzbar ist, also ein ausgesprochen positives Zentrum darstellt, während negative Partner zu dreien (2 O, 1 N) vorhanden sind, so daß sie gegenseitig in der Konkurrenz um die negative Ladung ihre Polarität schwächen mögen.

Die vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen von Stuckgold[4]) scheinen nun tatsächlich den Schluß zu gestatten, daß Br^- und J^- eine abnorm niedrige Wanderungsgeschwindigkeit besitzen; doch ist die Extrapolation, da die Messungen nicht bis zu genügend hohen Verdünnungen ausgedehnt sind, so unsicher, daß von einer Mitteilung der Zahlen abgesehen sei.

Es wird eine reizvolle Aufgabe sein, diese Beispiele einer genauen Nachprüfung zu unterziehen, und neue, noch nicht näher untersuchte Medien hinzuzufügen. Vielleicht wird man auf diesem Wege späterhin auf die molekulare Konstitution mancher Lösungsmittel rückwärts schließen können.

---

[1]) In allen diesen Fällen wandert, wie aus Tabelle 14 zu ersehen ist, das J^- bzw. Cl^- bedeutend „zu schnell" (J^- ist vermutlich gar nicht solvatisiert, s. Tabelle 18), während das $l \cdot \eta$-Produkt der Alkaliionen eher etwas kleiner ist als in den Alkoholen. Auch das entspricht unserem Erklärungsversuch.

[2]) Klemensiewicz, ZS. f. phys. Ch. **113**, 31 (1924).

[3]) Die Autoren selbst halten dies Resultat für einen Beweis der sog. Grotthussschen Wanderung. Vgl. hierzu jedoch Walden, Leitvermögen I, S. 363—369.

[4]) Stuckgold, Journ. chim. phys. **15**, 502 (1917).

Digitized by Google

Von dem hier eingenommenen Standpunkt aus müssen sich auch die Abweichungen von der Waldenschen Regel erklären lassen, über die auf S. 31 f. gesprochen wurde, ebenso wie die Änderungen im Verhältnis der Beweglichkeiten von großen und kleinen Ionen, in die die Tabelle 15 auf S. 37 einen Einblick gab. Doch sei in Anbetracht unserer geringen Kenntnisse der Dipolkonstitution und -momente, sowie auch der noch ungenügenden experimentellen Klarstellung, von einer weiteren Diskussion darüber abgesehen.

Erklärlich sind die hier aufgedeckten interessanten Zusammenhänge nur dann, wenn die festhaftende Solvathülle nicht über eine Molekülschicht hinausgeht. Die Radien, die man aus den Wanderungsgeschwindigkeiten berechnet, lassen dies als plausibel erscheinen. Wir erhalten z. B. nach dem Stokesschen Gesetz die in nachstehender Tabelle 18 aufgeführten Radien der Wanderung r_w, denen wir (in absichtlich weiten Grenzen) die mutmaßlichen wahren Radien r (s. z. B. Lorenz, „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit", S. 255, Radien der „Raumbeanspruchung") gegenüberstellen:

Tabelle 18

Ion	Lösungsmittel	$l \cdot \eta$	$r_w \cdot 10^8$	$r \cdot 10^8$	v_s	z	n
Li^+	Wasser	0,347	2,35	1,0—1,5	24—30	17—20	6
Li^+	Aceton	0,20	4,1	1,0—1,5	166—175	49—51	5
K^+	Methylalkohol	0,298	2,74	1,5—2,0	32—43	21—25	4
Cl^-	Äthylalkohol	0,232	3,52	1,5—2,0	90—102	41	4—5
J^-	11 organische Lösungsmittel (Mittelwert)	0,388	2,10	1,5—2,5	0—16	0—13	~ 0

Berechnet man aus diesen Zahlen die Ionenmolvolume $= \frac{4}{3}\pi \cdot r^3_w \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}$ und zieht die Eigenmolvolume $\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}$ davon ab, so bleiben die von Solvatmolekeln eingenommenen Räume zurück, die unter V_s aufgeführt sind. Vergleicht man nun mit den von Lorenz (l. c. S. 80) gegebenen Φ-Werten für organische Kationen (die Anionen kommen nicht in Frage, da sie fast durchweg solvatisiert sein dürften, s. u.), so findet man die Zahl der Atome, die, in organischer Bindung, bei dichtester Packung einen solchen Raum erfüllen (z). Daraus endlich die Zahl der Lösungsmittelmoleküle (n), die mit einem Ion verbunden sind. Wie man sieht, sind es so niedrige Zahlen, daß man das Festhaften einer monomolekularen Schicht für wahrscheinlich halten muß. Für J^- ergibt sich sogar keine Solvatation. (Daher die teilweise Befolgung der Waldenschen Regel). Wenn das Be-

Digitized by Google

rechnungsverfahren auch roh ist, so liefert es doch sicher auf wenige Einheiten richtige n-Werte[1]).

Es ist interessant zu vergleichen, daß die durch ein äußeres Meßfeld feststellbare dielektrische Polarisation nach den Messungen von Walden, Ulich und Werner[2]) über viele Molekülschichten hinwegreicht (ihr Radius ist z. B. für KCl in Wasser etwa $16 \cdot 10^{-8}$ cm), während doch nur eine einzige Schicht fest am Ion haftet.

Wir deuteten schon auf Seite 43 an, daß die Tatsache, daß die Solvathüllen im allgemeinen nicht mehr als eine Molekülschicht ausmachen, von Wichtigkeit sein muß bei der Erklärung der Umkehr der Wanderungsgeschwindigkeiten in der Alkali-, Erdalkali- und Halogenreihe. Die Voraussetzung zur festen Bindung eines gegebenen Dipols wird nämlich sein, daß dessen entgegengesetzter Pol in einen gewissen — für alle gleich geladenen Ionen konstanten — Abstand vom Sitz der Ionenladung (die man sich bei diesen Atomionen im Mittelpunkt lokalisiert denken kann) gelangt. (Dieser Abstand entspricht einem gewissen Schwellenwert der Anziehungskraft, der überschritten werden muß, um bei den gegebenen äußeren Bedingungen stabile Solvatation zu ermöglichen.) Dagegen werden die gleichnamig geladenen oder neutralen Teile der festgehaltenen Dipolmoleküle weiter entfernt sein und in die Umgebung hinausragen, den Radius des Ions über den kritischen Abstand vergrößernd. Es kann also durch die Solvatation ein kleineres Ion einen größeren Radius erhalten als ein anderes, dessen Eigenkörper so groß ist, daß die entgegengesetzten Pole der Dipolmoleküle sich seinem Mittelpunkt nicht bis auf den kritischen Abstand zu nähern vermögen.

Wie wesentlich übrigens die Abstufung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkalireihe gerade im Wasser dadurch verstärkt wird, daß Li^+ und annähernd auch Na^+ schon bei tiefer Temperatur dem Stokesschen Gesetz gehorchen, während K^+, Rb^+, Cs^+ hier noch zu schnell wandern, zeige die folgende Zusammenstellung:

(siehe Tabelle 19 S. 52)

In welcher Weise wirkt nun die Ladung des Ions, ihre Größe und ihre Lage in ihm, auf seine Beweglichkeit ein? Da gilt es zunächst allgemein, daß sich durch Vergrößerung der Ladung auch der Radius der Wanderung vergrößert, ein Effekt, der als Folge der zunehmenden Kraftwirkung und

---

[1]) Zu sehr ähnlichen Zahlen gelangt Walden, „Leitvermögen" I, S. 374, 376 auf ganz anderem Wege.

[2]) Walden, Ulich u. Werner, ZS. f. phys. Ch. **115**, 177 u. **116**, 261 (1925); Ulich, ZS. f. Elekt.-Ch. **31**, 413 (1925); Werner, Diss. Rostock 1925 (im Druck erschienen). S. auch Sack, Phys. Ztschr. **27**, 206 (1926).

Digitized by Google

Tabelle 19

t =	Wasser		Methylalkohol	Äthylalkohol
	0°	100°	25°	25°
Beweglichkeit von Li^+	19,2	117,0	39	17,6
Na^+	26,0	153,0	46	21,9
K^+	40,6	198,0	53,5	24,6
Verhältnis $l_{K^+} : l_{Li^+}$	2,12	1,69	1,37	1,40
$l_{K^+} : l_{Na^+}$	1,56	1,29	1,16	1,12
Dagegen $l_{Na^+} : l_{Li^+}$	1,36	1,31	1,18	1,24

damit Solvatation verständlich ist. Da diese Gesetzmäßigkeit schon von Wegscheider[1]), Lorenz[2]), v. Hevesy[3]) u. a. nachgewiesen worden ist, sei hier von einer neuen Zusammenstellung von Beweismaterial abgesehen

Die Ladung des Ions kann man sich an einer bestimmten Stelle lokalisiert denken. Sitzt sie zentral, und verhindern voluminöse Teile des Ions ein sehr nahes Herantreten der Dipole, so wird weniger Neigung zur Solvatation bestehen, sitzt sie peripher (oder ist das Ion klein), so können die Solvensmoleküle näher an die Ladung herantreten und werden fester haften. Das letztere ist z. B. der Fall bei den Karbon-, Sulfon-, Arsinsäureionen usw., das erstere sehr wahrscheinlich bei den tetrasubstituierten Ammoniumionen. Die genannten organischen Anionen sind in der Tat nichts anderes als Sauerstoffionen mit einem Anhängsel, das je nach seiner Gestalt die Solvatation des O-Ions mehr oder weniger behindert. Und so wird es erklärlich, daß diese Ionen im allgemeinen zur zweiten Gruppe (S. 44) gehören und der Waldenschen Regel nicht folgen (s. Tabelle 17), und daß sie um so schneller wandern, je mehr die die Ladung tragenden Atome in das Molekül „eingebaut" sind. So z. B. in den Reihen:

l_{25} in Äthylalkohol:

o-	Tolyl-	16,6	o-	Nitrobenzoe-	17,4	o-	Oxybenzoe-	19,5
m-	säureion	15,2	m-	säureion	16,9	m-	säureion	15,0
p-		15,2	p-		17,1	p-		14,2

[1]) Wegscheider, Sitzungsber. Ak. Wiss. Wien **111**, 441 (1902).

[2]) Lorenz, „Raumerfüllung u. Ionenb." S. 87f., 260f. und anderweit.

[3]) v. Hevesy, Jahrb. d. Radioakt. **12**, 419 (1914), **13**, 273 (1916); Koll.-ZS. **21**, 129 (1917).

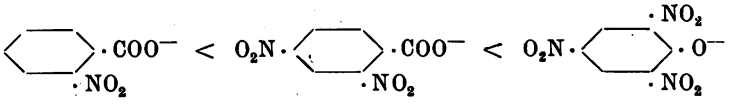
Digitized by Google

l_{25} in Wasser:

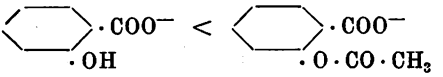
o-Oxybenzoesäureion[1])	36		o-Aminobenzoesäureion		35,9
m- „	32		m- „		33,0
p- „	31		p- „		34

In allen Fällen ist das Ion der o-Säure das schnellste; bei dieser wird die Solvatation der COO'-Gruppe am meisten beeinträchtigt sein.

Man findet hier auch Analoga zu der Umkehr der Wanderungsgeschwindigkeiten in der Alkali-, Erdkali- und Halogenreihe, darin nämlich daß kleinere Ionen, aber mit „exponierter" Ladung, langsamer wandern als größere Ionen mit mehr „eingebauter" Ladung. So in Äthylalkohol:



l_{25}: 17,4 < 18,3 < 24,2



l_{25}: 19,5 < 19,7

Hier wäre auch die auffallend geringe oder sogar rückläufige Änderung der Wanderungsgeschwindigkeiten in homologen Reihen zu erwähnen, die folgende Zusammenstellungen dartun mögen:

Ion	CH_3COO^-	CH_2ClCOO^-	$CHCl_2COO^-$	CCl_3COO^-
In Wasser.....	39,2	42	38,3	36,6
In Äthylalkohol	17,9	19,3	20,9	20,8

Ion	l_{25} in Wasser	l_{25} in Äthylalkohol
$HCOO^-$	56,5	20,2
$CH_3 \cdot COO^-$	39,2	17,9
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO^-$	—	17,4
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO^-$ . . .	35,1	17,0
$C_6H_5 \cdot COO^-$	33,5	17,3
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COO^-$	—	16,1
o, m, p—$C_6H_4(CH_3)COO^-$ . .	34	15,2—16,6

[1]) Ley, ZS. f. phys. Ch. **106**, 161 (1923), der die auffallenden Unterschiede in den Beweglichkeiten dieser Reihe diskutiert, zieht zur Erklärung die Hydratation der OH-Gruppe heran, ein Gesichtspunkt, der neben dem hier in den Vordergrund gestellten sicherlich auch von Bedeutung ist.

Digitized by Google

Bei den tetrasubstituierten Ammoniumionen dürfte, in Anbetracht der großen Symmetrie, die Ladung entweder auf dem zentralen N-Atom, oder, was auf dasselbe hinausläuft, gleichmäßig „zersplittert" auf den vier Alkylresten sitzen (dies ist entweder so zu verstehen, daß das an einer Stelle fehlende Elektron durch Elektronenverschiebung von den Nachbarresten her teilweise ersetzt wird, so daß alle vier Reste an dem Verlust gleichmäßig beteiligt sind, oder so, daß durch fortwährende Elektronenübersprünge von einem Rest zum anderen der Platz des vakanten Elektrons in raschem Wechsel das Ion beständig durchläuft). Die Verhältnisse liegen also für eine Solvatation ungünstig, und wir dürfen daher erwarten, daß diese Ionen in ganz besonderem Maße die Waldensche Regel befolgen. Daher haben wir auch das Tetraäthylammoniumion als Basis zur Berechnung der Ionenbeweglichkeiten in nichtwässerigen Medien gewählt. (Das Tetramethyl- und das Trimethyl-p-Tolyl-Ammoniumion scheinen aber in manchen Solventien noch solvatisiert zu sein.) Bei unvollständig substituierten Ammoniumionen wird dagegen Gelegenheit zur Solvatation gegeben sein, da die, vielleicht überwiegend auf den nichtsubstituierten H-Atomen sitzende Ladung, an die Oberfläche gerückt ist. Wir erkennen dies an folgender Reihe isomerer Ionen:

Ion	l_{25} in Wasser	l_{25} in Methylalkohol	l_{25} in Äthylalkohol
$N(CH_3)_4^+$	46	65	29,2
$H_2N(C_2H_5)_2^+$ . .	38	56	25,7
$H_3N(C_4H_9)^+$ . .	38	47	20,9

Hier sinkt die Beweglichkeit (und wächst, wie wir annehmen, die Solvatation) in allen drei Medien mit abnehmender Symmetrie des Aufbaus[1]). Ähnlich könnten die Dinge auch bei den Ionen der Halogensauerstoffsäuren liegen, wo eine sehr eigenartige Umkehr der Wanderungsgeschwindigkeiten auftritt:

Ion	l_{18} in Wasser
ClO_3^-	54,9
ClO_4^-	58,3
JO_3^-	33,9
JO_4^-	48

[1]) Dies stellte bereits Bredig, ZS. f. phys. Ch. 13, 191 (1894) fest, dem wir die systematische Untersuchung dieser Verhältnisse in wässeriger Lösung verdanken.

Digitized by Google

Wir verstehen von diesem Standpunkt aus auch die von Lorenz[1]) konstatierte und als so auffällig empfundene Tatsache, daß organische Anionen im Durchschnitt erheblich langsamer wandern als gleich große (gemessen durch gleiche Atomanzahlen) organische Kationen. Die letzteren dagegen besitzen, aus den Beweglichkeiten berechnet, nahezu gleiche Radien, wie für ungeladene Moleküle mit gleicher Atomanzahl auf Grund ihrer Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Es handelt sich eben bei den Anionen durchweg um Karbon-, Sulfon-, Arsinsäuren, also um stark hydratisierte „substituierte Sauerstoffionen", bei den Kationen um substituierte Ammoniumbasen mit mehr oder weniger „zersplitterter" Ladung, also geringer Hydratation.

Zusammenfassung

Die Prüfung eines großen experimentellen Materials auf den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Viskosität ergibt, daß die Ionen in der Regel dem Stokesschen Gesetz gehorchen. Ausnahmen sind bisher nur in Wasser und Glycerin (?) bekannt. Über die Gründe, warum sie gerade in diesen Lösungsmitteln auftreten, gibt das vorliegende Material keinen Aufschluß. Der Umstand, daß bei Änderung der Viskosität auf verschiedenem Wege die Abweichungen in sehr verschiedener Weise auftreten, namentlich aber der Ausgang des M. Wienschen Versuches, legen die Vermutung nahe, daß diese Ausnahmen vom Stokesschen Gesetz nur scheinbare sind, durch Änderung der Solvatation verursacht. Andere Reibungsgesetze vermögen sie nicht zwangloser zu erklären.

Bei wechselndem Lösungsmittel wird der Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Viskosität für große Ionen durch die Waldensche Regel $l \cdot \eta = \text{const.}$ dargestellt. Bei kleinen Ionen gilt diese aber nur beschränkt. Sie ist die einzige gegenwärtig vorhandene sichere Grundlage zur Berechnung von Ionenbeweglichkeiten in nichtwässerigen Lösungsmitteln bei unendlicher Verdünnung.

Die theoretische Diskussion der Wechselwirkung zwischen Ionen und Dipolen vermag zwar zu erklären, daß bei Ionen die Voraussetzungen des Stokesschen Gesetzes erfüllt sind; das Problem der von diesem Gesetz (scheinbar) abweichenden Ionen bleibt aber ungelöst. Eine Betrachtung der speziellen Struktur der Dipolmoleküle und der Ionen wirft einiges Licht auf eigenartige Veränderungen in der Reihenfolge der Ionenbeweglichkeiten, namentlich des Verhältnisses der positiven und der negativen Ionen zu-

[1]) R. Lorenz, „Raumerfüllung u. Ionenbew.", S. 87f. u. 261ff.

Digitized by Google

einander, in den verschiedenen Lösungsmitteln. Auch die bekannte Umkehr der Wanderungsgeschwindigkeiten in der Alkalireihe usw. sowie andere ähnliche Erscheinungen werden dadurch qualitativ erklärlich.

Auf der Grundlage der Waldenschen Regel werden Ionenbeweglichkeiten in 14 nichtwässerigen Lösungsmitteln berechnet.

*

Herr Professor P. Walden hat durch vielfache Hinweise und Anregungen dieser Arbeit reiche Förderung angedeihen lassen. Es drängt mich, ihm auch an dieser Stelle dafür meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie

herausgegeben von **Professor Dr. A. Eucken, Breslau**

Band 18 Heft 11

Serie A

Die Chlorknallgasreaktion

von

Nathaniel Thon

Mit einem Vorwort

von

Professor Dr. Max Bodenstein

Mit 9 Figuren im Text

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1926

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1926, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

Vorwort

Das vorliegende Büchlein stellt die Bearbeitung einer akademischen Preisaufgabe dar:

> „Die zahlreich vorhandenen Untersuchungen über die Vereinigung von Chlor und von Wasserstoff im Lichte und im Dunkeln sind unter einheitlichen Gesichtspunkten zu besprechen."

Der Verfasser hat seine Aufgabe in ausgezeichneter Weise gelöst: er bringt nicht nur eine äußerst gründliche Zusammenstellung alles dessen, was über Vereinigung von Chlorknallgas publiziert worden ist, sondern auch eine wirklich kritische Bearbeitung des Ganzen, die mit Erfolg versucht, die mannigfachen Ergebnisse der verschiedenen Forscher „unter einen Hut zu bringen" und so mehrfach die großen Gegensätze, welche der Einzelne in den Ergebnissen seiner Beobachtungen gegenüber denen anderer Experimentatoren sah, mildert oder verschwinden läßt.

Damit soll freilich nicht gesagt sein, daß es nun gelungen sei, das Problem restlos zu klären; im Gegenteil: die Bearbeitung bietet eine Fülle von Anregungen zu experimenteller Arbeit, von der man hoffen darf, daß ihr diese Klärung schließlich gelingen wird.

Es mag unzweckmäßig erscheinen, daß einer einzelnen Reaktion so viel Arbeit gewidmet wird. Aber die Chlorknallgasvereinigung ist das Musterbeispiel, mit dem die wissenschaftliche Forschung in der Photochemie begonnen hat, das sich bei der immer wiederholten Bearbeitung eigentlich als sehr ungeeignet für den Zweck eines Schulfalls erwies, weil es so außerordentlich kompliziert ist, und das nun allmählich doch verspricht, mit der Aufklärung dieser Komplikationen grundlegend wichtige Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit im Lichte wie im Dunkeln zu erbringen.

So dürfte das kleine Buch des Herrn Thon nicht nur den Spezialisten des Gebiets interessieren, sondern jeden, der diesen für unsere gesamte Chemie grundlegenden Fragen mit offenem Blick gegenübersteht.

In diesem Sinne möchte ich es den Fachgenossen warm empfehlen, und ich fühle mich dabei frei von dem Vorwurf, etwa pro domo zu reden: ich bin an dem Büchlein nicht weiter beteiligt, als daß ich das Thema der Preisaufgabe gestellt habe; ihre Lösung ist die eigenste Arbeit des Verfassers.

Bodenstein

Digitized by Google

Einteilung

Seite

I. Einleitung: Die zeitlichen und sachlichen Abschnitte der Chlorknallgasforschung 5
II. Induktion 6
III. Reaktionskinetische und atomphysikalische Untersuchung:
A. Experimentelle Grundtatsachen der Reaktionsgeschwindigkeit:
1. Apparatives und Methodisches 9
2. Abhängigkeit von der Konzentration der reagierenden Gase:
a) im Lichte 11
b) im Dunkeln 16
3. Hemmung durch Sauerstoff:
a) im Lichte 16
b) im Dunkeln 20
c) Wasserbildung 20
4. Abhängigkeit von der Lichtintensität. Quantenausbeute 22
B. Theoretische Deutung der Tatsachen:
1. Begriff der Reaktionskette 23
2. Der Kettenmechanismus:
a) Elektrontheorie 26
b) Die Atomkette 28
c) HCl′-Kette 41
3. Die primäre Lichtwirkung 50
4. Bedingungen der Sauerstoffhemmung 53
5. Mechanismus der chlorsensibilisierten Wasserbildung 56
6. Rolle des Wasserdampfes 60
7. Reaktion im Ultraviolett. Abhängigkeit von der Wellenlänge . . 67
8. Temperaturkoeffizient 76
9. Jodkatalyse 79
10. Reaktion unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen und von α-Teilchen 84
IV. Vergleich der Bildungsmechanismen der Halogenwasserstoffe 85
V. Zusammenfassung 87
Literatur 89

Digitized by Google

I. Einleitung

Die Vereinigung des Wasserstoff-Chlor-Gemisches im Lichte, die 1801 durch W. Cruickshank entdeckt worden ist, ist etwa seit Mitte des XIX. Jahrhunderts Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Als Eröffnung der Periode eigentlicher photochemischer Chlorknallgasforschung müssen die Arbeiten von Bunsen und Roscoe (5) betrachtet werden. Die prinzipielle Bedeutung, die diese Forscher der von ihnen entdeckten Induktionserscheinung beilegten, brachte es mit sich, daß die Frage nach dem Wesen der reaktionsauslösenden Wirkung der Strahlung in den Mittelpunkt der Forschung gestellt worden ist. Daher bildeten die erwähnten Arbeiten den Ausgangspunkt der wissenschaftlichen Photochemie überhaupt.

Als etwa ein halbes Jahrhundert später die von Bunsen und Roscoe gegebene Deutung als unrichtig erkannt wurde, ist die Lösung derselben Zentralfrage von einer anderen Seite aus in Angriff genommen worden, nämlich von der reaktionskinetischen. Die Feststellung des Geschwindigkeitsgesetzes der Chlorknallgasreaktion ermöglichte es, der experimentellen Prüfung zugängliche Annahmen über die Elementarvorgänge zu machen und auf diese Weise in den Mechanismus der Reaktion Einblick zu gewinnen. Grundlegend für diese zweite Periode der Chlorknallgasforschung ist die experimentelle Untersuchung von Bodenstein und Dux (1) sowie der im Anschluß daran von Bodenstein (2) eingeführte Begriff der Reaktionskette.

Die Frage nach der Wirkung des Lichts konnte jedoch auf Grund der reaktionskinetischen Untersuchungen allein keiner eindeutigen Lösung zugeführt werden. Erwies sich schon in der zweiten Periode die Heranziehung atomphysikalischer Lehren, vorzugsweise des Einsteinschen Äquivalentgesetzes, als äußerst fruchtbar, so weisen neuere Arbeiten, insbesondere die theoretischen Erwägungen, immer weitgehendere Anlehnung an die auf der Bohrschen Quantentheorie des Atoms aufgebaute Atomphysik. So dürfen vielleicht diese neueren Arbeiten als Beginn einer dritten, atomphysikalischen Periode der Chlorknallgasforschung (Photochemie überhaupt) angesprochen werden.

Über die Reaktion im Dunkeln liegen verhältnismäßig nur wenig Untersuchungen vor; und nur eine davon (19), die zeitlich und sachlich in die zweite Periode gehört, gelangt zu definierten Ergebnissen. Diese

Digitized by Google

Ergebnisse sollen vornehmlich darauf hin diskutiert werden, inwiefern die bei der Deutung der Lichtreaktion gemachten Annahmen damit vereinbar sind.

II. Die Induktion

Die Grunderscheinung, auf der Bunsen und Roscoe (5) ihre Vorstellung vom Wesen der Lichtwirkung aufbauten, ist die, daß belichtetes Chlorknallgas anfangs unmerklich, dann immer schneller reagiert und erst nach einiger Zeit die volle Reaktionsgeschwindigkeit erlangt. Diese bleibt bei der benutzten Versuchsanordnung von nun an konstant, da ja hier die Konzentrationen der Gase konstant sind, also in jedem Augenblicke der Anfangszustand wieder hergestellt ist.

Das Hauptinteresse galt aber nicht dem Endbetrage der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern der Periode ihres Anstieges. Da sich diese Erscheinung regelmäßig wiederholte, war es naheliegend, die Wirkung des Lichts auf eine „Überwindung der Reaktionswiderstände", die bei gewöhnlicher Temperatur groß sind, zurückzuführen. Diese Überwindung der Widerstände wurde als Induktion bezeichnet, die bis zur vollen Entfaltung der Reaktionsgeschwindigkeit benötigte Zeit als Induktionsperiode.

Das Studium der Bedingungen, die auf den Verlauf der Induktion Einfluß haben, mußte nach dieser Auffassung die Frage nach dem Wesen der Lichtwirkung der Lösung näherbringen.

Einige dieser festgestellten Bedingungen mögen hier aufgezählt werden:

1. Die Induktionsperiode ist um so länger, je tiefer die durchstrahlte Gassäule ist.

2. Unterbrechung der Belichtung eines bereits induzierten Gasgemisches und deren nachherige Wiederaufnahme hat eine Wiederholung des Induktionsstadiums zur Folge; die einmal „aktivierten" Gase kehren also beim Aufhören der Belichtung in den inaktiven Zustand zurück: „Deduktion". Letztere ist aber nicht vollständig; das zweite Induktionsstadium ist gegenüber dem ersten abgekürzt.

Danach erklärt sich die Notwendigkeit dauernder Belichtung auch nach Überwindung des Induktionsstadiums: die Belichtung hat der Deduktion die Wage zu halten.

3. Folgt unmittelbar auf eine schwächere Belichtung des bereits induzierten Chlorknallgases eine intensivere, dann tritt von neuem ein Induktionsstadium auf, das zu einem gegenüber dem früheren gesteigerten Induktionsmaximum führt.

4. Die Gase können nicht getrennt durch Belichtung induziert werden, sondern immer nur das Gasgemisch.

Digitized by Google

Die Deutung der Art und Weise, in der das Licht „induzierend" wirkt, war nun das Ziel der nachfolgenden Untersuchungen. Pringsheim[1]) hat, im Anschluß an seine Trocknungsversuche, dem Wasser die entscheidende Rolle zugeschrieben, indem er die Reaktion formulierte

$$Cl_2 + H_2O = Cl_2O + H_2$$
$$Cl_2O + 2\,H_2 = 2\,HCl + H_2O \text{ usw.},$$

wonach die Wirkung des Lichtes auf der Bildung von Chlormonoxyd, das allein mit Wasserstoff unter Chlorwasserstoffbildung zu reagieren vermag, beruhen würde. Diese Vorstellung wurde aber hinfällig, als Mellor den Beweis erbrachte, daß Hinzufügung von Unterchlorigsäure (oder deren Anhydrides) keine Abkürzung des Induktionsstadiums bewirkte. Die Vorstellung von Pringsheim soll noch an späterer Stelle in anderem Zusammenhange besprochen werden. Die Erscheinung der Induktion erklärte sie indessen nicht.

Van t'Hoff hatte zuerst die Vermutung ausgesprochen, daß es sich bei der Induktion um Verunreinigungen handeln könnte. Diese Annahme wurde in vollem Umfange durch Burgess und Chapman (6) bestätigt. Der Feststellung, daß induzierte Gase durch Schütteln mit dem Wasser des Aktinometers ihre Aktivität einbüßten, folgte die Erfahrung, daß vorher mit Chlor ausgekochtes Wasser keine „deduzierenden" Eigenschaften mehr aufwies. War schon diese Erfahrung an sich ein Beweis dafür, daß es sich nur um (zerstörbare) Beimengungen handeln konnte, so wurde der Beweis noch durch künstliche Hervorrufung bzw. Verlängerung der Induktionsperiode erhärtet. Und zwar erwies sich Ammoniak als diejenige Substanz, deren Zusatz stets ein Induktionsstadium hervorrief, ferner amidogruppenhaltige organische Verbindungen, wie Eiweiß. Harmlos sind u. a. Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, auch Salpeter- und salpetrige Säure.

Weitere Tatsachen lieferten Chapman und Mac Mahon (7, a, c). Als hemmende Substanz wurde Chlorstickstoff und Chloramine erkannt, daher die Hemmung durch Ammoniak als durch die Bildung solcher Chlorsubstitutionsprodukte vermittelt. Die Bildung vollzieht sich schon im Dunkeln. Es hemmen weiterhin Chlordioxyd, Nitrosylchlorid, Ozon, Stickstoffdioxyd; letzteres wird aber nicht nur durch die Lichtreaktion, sondern auch schon beim Stehen über Wasser im Dunkeln nach und nach unter Umsetzung zu Salpetersäure beseitigt. Stickoxyd hemmt, weil es durch feuchtes Chlor zu Stickstoffdioxyd oxydiert wird. Unschädlich sind hingegen Stickstoff und Stickoxydul, die ja auch sonst als inerte Gase bekannt sind. Auch Chlormonoxyd hat keinen Einfluß.

---

[1]) Wiedem. Ann. **32**, 384 (1887).

Digitized by Google

Den von Bunsen und Roscoe festgestellten Tatsachen kann danach folgende Deutung gegeben werden:

Der Abfall der Aktivität im Dunkeln — die Deduktion — wird durch Abgabe von Ammoniak von dem Wasser und den Gefäßwänden verursacht.

Die Überwindung des Induktionsstadiums bedeutet nicht immer, daß alle hemmenden Stoffe zerstört worden sind. Es kann sich vielmehr nur ein stationärer Zustand eingestellt haben, in dem je Zeiteinheit ebensoviel von der hemmenden Substanz (durch eine Dunkelreaktion) gebildet wird, als der Zerstörung durch die Lichtreaktion anheimfällt. Wird dann die Lichtintensität erhöht, so nimmt die Geschwindigkeit des „induzierenden" Lichtvorganges zu, wodurch sich die stationäre Konzentration der hemmenden Stoffe verringert. Daraus erklärt sich die von Bunsen beobachtete Tatsache 3.

Die Tatsache 4 läßt sich erstens dahin deuten, daß von beiden Gasen nur der Wasserstoff Ammoniak mitführt, worauf erst bei Hinzutritt von Chlor der hemmende Chlorstickstoff gebildet wird. Es ist aber auch denkbar, daß gerade die Zerstörung im Lichte an die Anwesenheit von Wasserstoff oder an die Bildung von Salzsäure gebunden ist. Dies läßt die Frage auftauchen nach der Art und Weise, in der die hemmenden Substanzen im Lichte vernichtet werden. Diese Frage soll im Zusammenhange mit den Vorstellungen über den Mechanismus der Chlorknallgasreaktion selbst erörtert werden. Vorweggenommen sei, daß drei Möglichkeiten in Betracht kommen:

1. Chlorsensibilisierte Reaktion mit Wasserstoff;
2. mit der Chlorwasserstoffbildung gekoppelter selbsttätiger Zerfall;
3. Reaktion mit Chlorwasserstoff.

Ist die dritte Auffassung, die von Chapman und Mac Mahon (7) vertreten wurde, richtig, dann müßte auch getrennte Belichtung der verunreinigten Gase bei Gegenwart von HCl zur Beseitigung der hemmenden Stoffe führen, falls letztere in den getrennten Gasen schon fertiggebildet sind.

Für die experimentelle Untersuchung der Chlorknallgaskinetik wird die Kenntnis des Mechanismus dieser Hemmungs- und Verbrauchsreaktionen entbehrlich, sobald es gelingt, die schädlichen Beimengungen vollkommen zu entfernen und deren nachträgliche Bildung auszuschließen. Anders die theoretische Deutung der Vorgänge: hier könnte ein Einblick in die Bedingungen und den Verlauf der Erscheinungen der „Induktion" und „Deduktion" wichtige Gesichtspunkte für die Auswahl der Annahmen über die Elementarprozesse liefern.

Bei der Dunkelreaktion sind keine der „Induktion" bzw. „Deduktion" im Lichte vergleichbaren Erscheinungen beobachtet worden. Die von

Digitized by Google

Sirk[1]) gefundene anfängliche höhere Reaktionsgeschwindigkeit, in welcher Göhring (14) eine „negative Induktion" sehen wollte, hat sich bei einer späteren Untersuchung[2]) als irrtümlich erwiesen.

III. Reaktionskinetische und atomphysikalische Untersuchung

A. Experimentelle Grundtatsachen der Reaktionsgeschwindigkeit

1. Apparatives und Methodisches

Die Anforderungen, die an eine experimentelle Untersuchung der Chlorknallgaskinetik gestellt werden müssen, lassen sich in zwei Punkte fassen:

1. Reinheit der zugeführten Gase.
2. Eine Beschaffenheit sämtlicher mit den Gasen in Berührung kommender Apparaturteile, die, nach erstmaliger Säuberung, jedes weitere Eindringen hemmender Substanzen in das reagierende Gas ausschließt.

Von der Methode muß verlangt werden, daß sie jederzeit eine Kontrolle der Erfüllung dieser Bedingungen bietet; denn bei der einzig dastehenden Empfindlichkeit der Chlorknallgasreaktion gegen fremde Beimengungen ist eine nachträgliche Verunreinigung stets zu befürchten.

Die Versuchsanordnung von Bodenstein und Dux (1) läßt die reagierenden Gase nur mit Quarz und Platiniridium in Berührung treten; nach einmaliger Reinigung ist also weitere Abgabe schädlicher Stoffe nicht mehr möglich. Auf dem Wege vom Elektrolyseur zum Reaktionsgefäß kommt das Chlor nur mit Glas und Schwefelsäure in Berührung. Hingegen ist im Aktinometer von Bunsen und Roscoe (5), das mit gewissen Modifikationen bei den kinetischen Untersuchungen von Chapman und Mitarbeitern (8, 9, 10) verwendet wurde, das reagierende Gas an zwei Stellen durch Wasser abgeschlossen. Jenseits des Wassers liegen gefettete Hähne; wenn auch das Wasser durch vorhergehendes Auskochen mit Chlor von Verunreinigungen befreit worden ist, ist ein nachträgliches Eindringen flüchtiger organischer Produkte in das Wasser, von hier aus ins Reaktionsgefäß, nicht ausgeschlossen.

Die Methode von Bodenstein und Dux beruht auf Belichtung bei konstantem Volum, also im Verlaufe der Reaktion veränderlichen Partialdrucken. In bestimmten Zeitabständen wird verdunkelt, aus dem Gasgemisch Chlor und Chlorwasserstoff mittels flüssiger Luft ausgefroren und der jeweilige Wasserstoffdruck an einem Quarzspiralenmanometer gemessen. Die oben formulierte Forderung wird von der Methode erfüllt: eine Ab-

[1]) Z. phys. Ch. **61**, 545 (1908).
[2]) Melander, Arkiv för Kemi **5**, Nr. 12 (1914).

Digitized by Google

gabe von Verunreinigungen seitens der Apparatenteile muß sich in einem auffallenden Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit nach Unterbrechungen bemerkbar machen, um so stärker, je länger die Unterbrechung. Das Geschwindigkeitsgesetz wird bei diesem Verfahren an einer und derselben Gasfüllung ermittelt, wodurch mögliche Schwankungen des Reinheitsgrades von Füllung zu Füllung keinen entscheidenden Einfluß auf das Ergebnis haben können.

Das Prinzip des von Chapman benutzten Bunsenschen Aktinometers ist: dauernde Absorption des gebildeten Chlorwasserstoffs durch das Wasser des Reaktionsgefäßes, Konstanthalten des Druckes durch Verbindung des Gefäßes mit dem Wasserindexrohr, welches andrerseits mit einem auf konstantem Druck gehaltenen Gasraum kommuniziert. Die Bewegung des Wasserzeigers gibt die Volumabnahme infolge Absorption des Chlorwasserstoffs an. Beträgt diese Δv, so wäre die Druckabnahme von Wasserstoff und Chlor in dem ursprünglichen Volum (v):

$$\Delta p = p \frac{\Delta v}{v}$$

worin p den konstanten Druck bedeutet. Δp ist also der Partialdruck des gebildeten Chlorwasserstoffs und es gilt:

$$\Delta p = k \cdot t,$$

da bei dieser Methode die Konzentrationen der reagierenden Gase unverändert bleiben. Ein kinetisches Gesetz läßt sich also, da hier nur die Anfangsgeschwindigkeit

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = \frac{\Delta p}{t} = k$$

gemessen wird, nur aus dem Vergleich mindestens zweier getrennter Versuche ermitteln, und zwar nur in bezug auf den Einfluß der Konzentration des einen Reaktionsteilnehmers. Der Einfluß des anderen Gases kann wiederum nur durch Vergleich eines neuen Versuchspaares festgestellt werden. Einen Vorteil besitzt das Verfahren insofern, als die rechnerische Auswertung der Versuche einfacher und sicherer erfolgt. Wesentlicher sind aber die mit der Methode verbundenen Nachteile. Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß die Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit nicht gleichbedeutend ist mit völliger Abwesenheit hemmender Verunreinigungen; denn bleibt die Konzentration derselben konstant, dann ist es auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Verschiebt sich aus irgendeinem Grunde bei dem zweiten (Vergleichs-) Versuch diese stationäre Konzentration, wenn auch nur um ein weniges, dann ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Schlüsse auf den Einfluß der Masse der reagierenden Gase, die ja durch Division beider „Empfindlichkeiten" gezogen werden, können dadurch erheblich fehlerhaft werden.

Digitized by Google

Bei diesem Verfahren kann sogar ein Überhandnehmen der „Deduktion", also ein Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb desselben Versuches, unter Umständen unbemerkt bleiben, wenn nicht der Gang des Wasserzeigers im Laufe der Reaktion beobachtet wird. Das ist aber für die Messung nicht erforderlich; für die Zwecke des Versuches genügt eine Endablesung. Die Methode von Bodenstein zwingt hingegen innerhalb jedes Versuchs zu einer dauernden Kontrolle.

Die Dunkelversuche von Sachtleben (19) wurden teils in einem durch Hähne verschlossenen Reaktionsgefäß unter Entnahme von Proben in ein evakuiertes Analysengefäß und Titration ausgeführt, teils durch Füllung mehrerer untereinander verbundener Röhrchen mit demselben Gasgemisch, Abschmelzen und Analysieren von je einem Röhrchen in bestimmten Zeitabständen, eine Methode, wie sie von Bodenstein bei der Untersuchung von HJ und HBr angewendet wurde.

2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der reagierenden Gase

a) Im Lichte

Gewisse Ansätze zu einer reaktionskinetischen Untersuchung finden sich schon bei Bunsen und Roscoe (5). Diese Forscher untersuchten den Einfluß geringer Überschüsse des einen und des anderen Gases hauptsächlich auf die Dauer der Induktionsperiode, daneben auch auf den Betrag des Induktionsmaximums, also der Reaktionsgeschwindigkeit. Das Ergebnis: Abnahme des Maximums bei Überschüssen an Chlor und an Wasserstoff — hat sich als irrtümlich herausgestellt.

Die Ergebnisse der von Hélier und Gautier[1]) ausgeführten orientierenden Untersuchung liegen ganz im Sinne der gleich zu besprechenden exakten Meßresultate von Bodenstein und Dux (1), deren 1913 durchgeführte Untersuchung folgende Gesetze ergab:

1. Die Vereinigung stöchiometrischen Chlorknallgases verläuft nach einem Gesetz zweiter Ordnung.

Dieses Gesetz ist aber keineswegs das Massenwirkungsgesetz; Versuche mit Gasen verschiedener Zusammensetzung ergaben, daß

2. bei einer Anfangskonzentration des Wasserstoffs, die nicht kleiner ist als ein Viertel der Chlorkonzentration, die Reaktion das Gesetz befolgt:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[Cl_2]}{dt} = +\frac{d[2\,HCl]}{dt} = k \cdot [Cl_2]^2$$

unabhängig von der Wasserstoffkonzentration.

[1]) C. r. **124**, 1267 (1897); zit. Bodenstein u. Dux (1).

Digitized by Google

3. Bei kleineren Wasserstoffkonzentrationen, für $[H_2] < \frac{1}{4}[Cl_2]$, gilt:

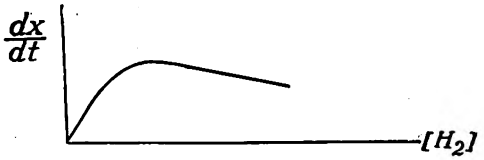
$$\frac{dx}{dt} = \frac{k[Cl_2]^2[H_2]}{m + [H_2]}.$$

Die zweite Gleichung ist die allgemeinere. Die Konstante m ist so beschaffen, daß sie bei hinreichend großen $[H_2]$ gegenüber dem letzteren Addenden vernachlässigt werden kann, wodurch die allgemeinere Gleichung in die vorhergehende übergeht.

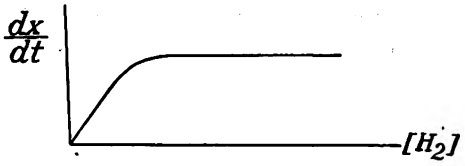
4. Chlorwasserstoff ist ohne Einfluß, weder der gebildete noch absichtlich zugesetzter.

Die aus der Schule von Chapman hervorgegangenen Untersuchungen ergaben wesentlich andere Gesetzmäßigkeiten.

Chapman und Underhill (8) untersuchten den Einfluß der Wasserstoffkonzentration bei konstanten $[Cl_2]$. Sie fanden eine Abhängigkeit, die sich durch die Kurve



wiedergeben läßt, während sich aus den Gesetzen von Bodenstein und Dux der Funktionsverlauf ergibt



Nach den bei Chapman und Underhill mitgeteilten Meßwerten wäre bei den niedrigsten Wasserstoffdrucken, bei konstanten $[Cl_2]$

$$\frac{dx}{dt} \simeq [H_2]$$

Dieses Ergebnis lassen auch die Formeln von Bodenstein und Dux zu: bei hinreichend niedriger $[H_2]$ könnte letzteres Glied im Nenner gegenüber m vernachlässigt werden, dann gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{[Cl_2]^2}{m} \cdot [H_2].$$

Von einer bestimmten $[H_2]$ an verschwindet dieselbe aus dem Zähler — soweit stimmen die Beobachtungen überein. Auch die Lage des Maximums — bei ca. 25 % Wasserstoff — entspräche ungefähr dem Befund von Bodenstein und Dux. Von hier ab werden jedoch die Beobachtungen

Digitized by Google

unvereinbar: Chapman findet eine Hemmung bei gesteigerten $[H_2]$, und zwar berechnet sich aus seinen Versuchszahlen für das Konzentrationsgebiet $[Cl_2] < [H_2] < 2[Cl_2]$ die empirische Funktion

$$\frac{dx}{dt} \simeq \frac{1}{[H_2]^{0,43}}$$

Chapman und Whiston (9) untersuchten die Empfindlichkeit stöchiometrischen Chlorknallgases bei verschiedenen Gesamtdrucken und fanden sie bei Erniedrigung des Druckes auf die Hälfte beinahe unverändert, was mit dem Gesetz von Bodenstein und Dux in krassem Widerspruch steht. Die Empfindlichkeit hätte danach auf ein Viertel sinken müssen.

1923 findet Frau Chapman (10)

1. das Ergebnis von Chapman und Whiston (9) bestätigt, ferner ergeben ihre Versuche:

2. Je niedriger $[H_2]$, um so näher sind bei von Versuch zu Versuch konstanten $[H_2]$ die Reaktionsgeschwindigkeiten proportional $[Cl_2]$; bei konstanten $[Cl_2]$ werden $\frac{dx}{dt}$ immer näher proportional $[H_2]$. Bei hinreichend großem Chlorüberschuß muß daher das (nicht realisierte) Grenzgesetz gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k[H_2][Cl_2]$$

3. Bei mittleren $[H_2]$ und $[Cl_2]$ — in der Gegend der stöchiometrischen Zusammensetzung — sind die Geschwindigkeiten

bei konstanten $[H_2]$ proportional $[Cl_2]^x$,
bei konstanten $[Cl_2]$ proportional $[H_2]^{-y}$.

In diesem Gebiete läßt sich also die empirische Formel anwenden:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [Cl_2]^x [H_2]^{-y}.$$

Aus vier Versuchen berechnen sich die Exponenten zu

$$\begin{matrix} x = 1{,}720 \\ y = 0{,}452 \end{matrix} \qquad x - y = 1{,}268.$$

Für stöchiometrisches Gas wurde gefunden:

$$\begin{matrix} x = 1{,}60 \\ y = 0{,}45 \end{matrix} \qquad x - y = 1{,}15.$$

Die von 1 wenig verschiedene Ordnung der Reaktion (x—y) erklärt den Befund 1.

4. Bei hohen $[H_2]$ — und niedrigen $[Cl_2]$ ist:

$$\text{bei konstanten } [H_2]: \frac{dx}{dt} \simeq [Cl_2]^2$$

$$\text{bei konstanten } [Cl_2]: \frac{dx}{dt} \simeq [H_2]^{-z}$$

$$1 > z = 1 - y.$$

Die Grenzfälle 2. und 4. sind in der zusammenfassenden Formel enthalten:

Digitized by Google

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k[Cl_2]^2[H_2]}{k'[H_2]^{1+z} + [Cl_2]}$$

in welcher bei niedrigen $[H_2]$ das erste, bei hohen $[H_2]$ das zweite Glied des Nenners vernachlässigt werden kann.

Die Ergebnisse von Chapman stehen untereinander ziemlich gut im Einklang. Mit den Formeln von Bodenstein und Dux scheinen sie auf den ersten Blick gänzlich unvereinbar zu sein. Bis zu einem gewissen Grade lassen sie sich jedoch, nach Vornahme gewisser Korrekturen, damit zur Deckung bringen.

Es ist nämlich aller Grund anzunehmen, daß eine von Chapman beobachtete Tatsache auf einem Irrtum beruht: die Hemmung durch große Wasserstoffüberschüsse. Es ist schon von Bodenstein (1) gegen Chapman und Underhill (8) eingewendet worden, daß diese Erscheinung möglicherweise in der Inkonstanz der $[Cl_2]$ von Versuch zu Versuch ihren Grund haben könnte. Beim Arbeiten mit dem Bunsenschen Aktinometer ist ja gerade die genaue Einhaltung der Chlordrucke sehr erschwert. Der regelmäßige Gang der „Wasserstoffhemmung" läßt jedoch diese Erklärung als nicht befriedigend erscheinen. Vielmehr ist zu vermuten, daß der Wasserstoff ziemlich viel Sauerstoff[1]) mitführte, welch letzterer für die Hemmung verantwortlich war. Der nicht sehr steile Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender $[H_2]$ macht diese Vermutung recht wahrscheinlich. Sie findet aber noch eine beinahe endgültige Bestätigung darin, daß je nach der Menge des absichtlich zugesetzten Sauerstoffs dieser Abfall verschieden ausgeprägt war: gegenüber einem größeren Sauerstoffzusatz fällt die Menge des mit dem Wasserstoff zugeführten weniger ins Gewicht. Diese Tatsache, die aus den Versuchszahlen wohl zu ersehen ist, wird auch von Chapman und Underhill (8) ausdrücklich ausgesprochen:

„The fall in the sensitiveness resulting from an increase in the proportion of hydrogen present appears to be less marked as the pressure of oxygen is increased."

Läßt man in diesem Sinne die „Hemmung durch Wasserstoff" nicht gelten, dann bekommt die Gleichung von Chapman die Form:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k[Cl_2]^2[H_2]}{[Cl_2] + k'[H_2]}.$$

Nun ist die Bedeutung der Konstante m in der allgemeinen Gleichung von Bodenstein und Dux zu überlegen. Diese Konstante fällt nur bei ziemlich niedrigen $[H_2]$ ins Gewicht, also bei $[Cl_2]$, die sich im Laufe der

[1]) Sauerstoff hat, wie im nächsten Abschnitt ausführlich dargelegt wird, stark hemmende Wirkung. Bei Chapman wird nicht angegeben, ob der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff durch warmen Palladiumasbest von Sauerstoff befreit wurde, wie dies bei Bodenstein und Dux gehandhabt wurde.

Digitized by Google

Reaktion verhältnismäßig wenig ändern und daher annähernd als konstant angesehen werden dürfen. Es ist also denkbar, daß in diese „Konstante" m die Chlorkonzentration eingeht, daß also

$$m \approx k''[Cl_2]$$

ist. Dann bekommt die Gleichung von Bodenstein und Dux die Gestalt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k[Cl_2]^2[H_2]}{k''[Cl_2] + [H_2]}$$

Die allgemeinen Formeln beider Autoren werden mithin identisch.

Daß der Ansatz $m \approx k''[Cl_2]$ wohlbegründet ist, wird sich aus den im Teil B angeführten theoretischen Ableitungen ergeben.

Bei Bodenstein und Dux fehlen die Versuche bei extremen $[H_2]$ und $[Cl_2]$, die bei Chapman für die Aufstellung der Gesetze ausschlaggebend sind. Daß bei hinreichend niedrigen $[H_2]$ die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k[H_2][Cl_2]$$

wird, ist auch nach Bodenstein und Dux wohl zu erwarten. Dagegen kann bei Wasserstoffüberschuß nur

$$\frac{dx}{dt} = k[Cl_2]^2$$

gelten. Eine endgültige Entscheidung können nur Versuche nach der Methode von Bodenstein mit hohen $[H_2]$ (und niedrigen $[Cl_2]$) herbeiführen.

Die obigen Ausführungen illustrieren den S. 10 geschilderten Nachteil der Chapmanschen Methode recht anschaulich. Die Verwechslung des Sauerstoffs mit Wasserstoff konnte ja nur deshalb unentdeckt bleiben, weil an jeder Füllung nur die Anfangsgeschwindigkeit bestimmt wurde. Bei einer zeitlichen Verfolgung der Reaktion an derselben Füllung hätte die irrtümliche Geschwindigkeitsgleichung sehr bald versagen müssen.

Die Widersprüche bleiben hauptsächlich im Gebiete mittlerer Konzentrationen, insbesondere in bezug auf den Exponenten der Chlorkonzentration, bestehen. Während Bodenstein schon von $[H_2] \geqq \frac{1}{4}[Cl_2]$ an das $[Cl_2]^2$-Gesetz anwenden kann, finden Chapman und seine Mitarbeiter noch im stöchiometrischen Chlorknallgas und darüber hinaus die Ordnung in bezug auf Chlor = 1,6—1,7. Dieser scheinbare Exponent kann natürlich nur dadurch zustandekommen, daß $[Cl_2]$ sowohl im Zähler als auch im Nenner auftritt. Das heißt also, daß während bei Bodenstein und Dux das Zusatzglied $k''[Cl_2]$ so klein ist, daß es schon bei mäßigen Wasserstoffdrucken gegenüber $[H_2]$ verschwindet, es bei Chapman auch bei recht

Digitized by Google

viel höheren $[H_2]$ noch lange nicht der Fall ist. Die relative Größe der Konstanten k' und k'' in der Grundgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k[Cl_2]^2 \cdot [H_2]}{k'[H_2] + k''[Cl_2]}$$

ist bei beiden Autoren verschieden. Es ist wohl denkbar, daß diese Verschiedenheit in den Versuchsanordnungen begründet ist, insbesondere daß die Grenzflächen des Reaktionsgefäßes die relative Größe der beiden Konstanten, deren Bedeutung im Teil B dargelegt werden soll, wesentlich beeinflussen. Der Widerspruch bleibt aber dennoch bestehen, sobald die Sauerstofffunktion mitberücksichtigt wird, worauf im nächsten Abschnitte eingegangen werden soll.

Der Befund von Chapman und Whiston (9) kann vom Standpunkte der Ergebnisse von Bodenstein und Dux nur dadurch erklärt werden, daß nicht nur Chlor und Wasserstoff, sondern auch Sauerstoff auf niedrigen Druck gebracht wurde. Daher blieb die Empfindlichkeit unverändert.

b) Im Dunkeln

Die Chlorwasserstoffbildung im Dunkeln ist zum ersten Male von Gautier[1]), dann von Sirk[2]), Melander[3]) und Sachtleben (19) untersucht worden. Das von Melander gefundene Geschwindigkeitsgesetz ist von Sachtleben durch eingehende Untersuchung (ausgeführt bei 220°) bestätigt worden. Danach ist

$$\frac{dx}{dt} = k[H_2][Cl_2]$$

entsprechend dem Massenwirkungsgesetz. Chlorwasserstoff hat keinen Einfluß.

3. Hemmung durch Sauerstoff

a) Im Lichte

Die erste Feststellung stammt von Bunsen und Roscoe (5): Zusatz von Sauerstoff erniedrigt das Induktionsmaximum. Im Gegensatz zu den analogen Feststellungen in bezug auf Wasserstoff und auf Chlor hat sich diese Beobachtung als richtig erwiesen. Quantitativ haben Chapman und Mac Mahon (7b) für stöchiometrisches Chlorknallgas unter Atmosphärendruck gefunden, daß das Produkt aus Sauerstoffgehalt und Empfindlichkeit konstant ist, also

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} \simeq \frac{1}{[O_2]}$$

---

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris **13**, 1 (1870).
[2]) Z. phys. Ch. **61**, 545 (1908).
[3]) Arkiv för Kemi **5**, Nr. 12 (1914).

Digitized by Google

Die Hemmung durch Sauerstoff ist also von der durch „deduzierende" Substanzen verursachten verschieden. Letztere werden rasch verbraucht, rufen nur eine „Induktionsperiode" hervor. Sauerstoff verursacht dagegen kein Induktionsstadium, erniedrigt aber dauernd die Geschwindigkeitskonstante.

Die umgekehrte Proportionalität zwischen Sauerstoffkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit ist von Bodenstein und Dux (1) für Chlorknallgas verschiedener Zusammensetzung und unter verschiedenen Drucken bestätigt gefunden worden. Sie gilt also unverändert in allen Stadien des Reaktionsverlaufs. Die Versuche sind jedoch nur bei Wasserstoffdrucken $[H_2] > \frac{1}{4}[Cl_2]$ ausgeführt worden. In diesem Gebiete gilt also die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{[Cl_2]^2}{[O_2]}$$

Die Form der Sauerstoffunktion für $[H_2] > \frac{1}{4}[Cl_2]$ haben die Autoren experimentell nicht ermittelt. Genaue Gültigkeit kann die $[O_2]$-Beziehung schon aus dem Grunde nicht beanspruchen, weil danach für

$$[O_2] = 0, \quad \frac{dx}{dt} = \infty$$

werden müßte. Sie stellt also nur eine Annäherung dar; von einer bestimmten $[O_2]$ an liegen die Abweichungen hiervon außerhalb der Meßgenauigkeitsgrenzen. Die wirkliche Sauerstofffunktion muß komplizierter gebaut sein. Bodenstein selbst hat später (3) eine Formel abgeleitet, die auch bei niedrigen $[O_2]$ Geltung haben könnte, und zwar

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1[Cl_2]^2}{k_2 + [O_2]}$$

Für $[O_2] = 0$ bleibt $\frac{dx}{dt}$ endlich, aber infolge der Kleinheit von k_2 sehr groß. Die Hemmung steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalte anfangs langsamer an, als dem $[O_2]$-Gesetz entspricht. Bei hinreichend großen $[O_2]$ — also im Gebiete unserer meßbaren Sauerstoffzusätze — tritt k_2 praktisch gänzlich zurück.

Die experimentelle Ermittlung der genaueren Sauerstofffunktion hat die Schwierigkeit, daß der Schwellenwert von $[O_2]$ unterhalb dessen sich die Abweichungen von der umgekehrten Proportionalität bemerkbar machen müßten, sicherlich sehr tief liegt. Möglicherweise ist das von Coehn und Jung (13) aus $AuCl_3$ dargestellte, durch mehrfache Fraktionierung gereinigte Chlor sauerstoffreier als das elektrolytische; letzteres enthält nach Bodenstein und Dux (1) mindestens 0,02 % Sauerstoff. Durch Ver-

Digitized by Google

mischen beider Sorten in verschiedenen Verhältnissen ließen sich vielleicht Chlorproben von abgestuftem, sehr niedrigem Sauerstoffgehalt herstellen, an denen der Zusammenhang zwischen $\frac{dx}{dt}$ und $[O_2]$ zu ermitteln wäre.

Frau Chapman (10) stellte fest, daß bei hinreichend niedrigen $[H_2]$, also in dem Gebiete, in welchem

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [H_2] \cdot [Cl_2]$$

gilt, Sauerstoff keine hemmende Wirkung mehr ausübt. Sie drückt es so aus, daß nicht Sauerstoff allein der negative Katalysator sei, sondern Sauerstoff unter Mitwirkung von Wasserstoff. Vorsichtiger ausgedrückt besagt aber dieser Befund nur folgendes: bei hinreichend niedrigen $[H_2]$ ist der Betrag der hemmenden Wirkung des Sauerstoffs von dessen Menge in weiten Grenzen unabhängig.

Dieser Tatsache wird folgende Formulierung von Chapman gerecht:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 [Cl_2]^2 [H_2]}{k_2 [H_2]^{z+1} [O_2] + [Cl_2]}$$

Schreiben wir, im Sinne der Ausführungen des vorhergehenden Abschnittes, im Nenner $[H_2]$ statt $[H_2]^{z+}$, so wird

$$\text{für } [H_2] >> [Cl_2]: \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \frac{[Cl_2]^2}{[O_2]}$$

in Übereinstimmung mit Bodenstein und Dux;

$$\text{für } H_2] << [Cl_2]: \frac{dx}{dt} = k_1 [H_2][Cl_2]$$

unabhängig von $[O_2]$.

Letztere Formel — das Massenwirkungsgesetz — gilt auch für $[O_2] = 0$.

Danach beeinflußt Sauerstoff — prinzipiell — nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch das Gesetz der Chlorknallgasreaktion. Die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz hat ihren Grund nur in der Anwesenheit von Sauerstoff.

Hingegen glaubten Bodenstein und Dux (1) aus ihren Sauerstoffversuchen schließen zu dürfen, daß Sauerstoff das Gesetz der Reaktion nicht beeinflußt, sondern nur deren Geschwindigkeit. Die allgemeine Gleichung müßte dann lauten:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot [Cl_2]^2 [H_2]}{[O_2]\}m + [H_2]\}}$$

Diese Gleichung hat Göhring (14) seinen theoretischen Ableitungen zugrunde gelegt (siehe Teil B). Sie kann jedoch unmöglich richtig sein. Denn erstens wird für $[O_2] = 0, \frac{dx}{dt} = \infty$; zweitens steht sie im Widerspruche mit

Digitized by Google

dem obenangeführten wohlverbürgten Befunde von Frau Chapman, wonach bei sehr niedrigen $[H_2]$,

$$\frac{dx}{dt} = k[H_2][Cl_2],$$

unabhängig von $[O_2]$ wird. Obige Formel führt jedoch für diesen Fall, wenn für $m = k''[Cl_2]$ eingesetzt wird, zu

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{[H_2][Cl_2]}{[O_2]}$$

Die von Bodenstein und Dux im Konzentrationsgebiete $[H_2] > \frac{1}{4}[Cl_2]$ experimentell gefundene $[O_2]$-Beziehung kann jedoch ebensogut aus der allgemeinen Formel abgeleitet werden:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k[Cl_2]^2[H_2]}{k'[H_2][O_2] + k''[Cl_2]}$$

welche mit der (korrigierten) Gleichung von Chapman identisch ist. Diese Formel soll als der richtige Ausdruck des Geschwindigkeitsgesetzes der Chlorknallgasreaktion im Lichte angesehen werden.

Für $[O_2] = 0$ sowie bei den niedrigsten $[H_2]$ gilt also das Massenwirkungsgesetz, unabhängig von $[O_2]$. Steigt $[H_2]$, so wird die Sauerstoffhemmung immer stärker bemerkbar. In mittleren Konzentrationen, schon von $[H_2] > \frac{1}{4}[Cl_2]$ an, kann nach Bodenstein und Dux $k''[Cl_2]$ im Nenner vernachlässigt werden, wodurch die umgekehrte Proportionalität mit sehr großer Annäherung erfüllt wird.

Nach Chapman darf dies jedoch in diesem Gebiete noch nicht geschehen, wird doch hier noch $\frac{dx}{dt} = [Cl_2]^{1,7}$ gefunden, d. h. daß das $[Cl_2]$ im Nenner hier noch merklichen Einfluß hat, sondern erst bei $[H_2] >> [Cl_2]$, weil ja erst dann das $[Cl_2]^2$-Gesetz Geltung erlangt. Folglich müßte die $\frac{1}{[O_2]}$-Beziehung erst bei starken Wasserstoffüberschüssen gültig werden, bei mittleren Konzentrationen dürfte die umgekehrte Proportionalität zwischen $\frac{dx}{dt}$ und $[O_2]$ auch nicht annähernd erfüllt sein, während 14 Jahre früher Chapman selbst (7b) gerade für dieses Konzentrationsgebiet — stöchiometrisches Chlorknallgas! — mit aller Exaktheit die Konstanz des Produktes $\frac{dx}{dt}[O_2]$ nachgewiesen hat.

Das Zutreffen der $\frac{1}{[O_2]}$-Beziehung erheischt aber gleichzeitige Gültigkeit des $[Cl_2]^2$-Gesetzes, während Chapman $[Cl_2]^{1,6}$ findet.

Digitized by Google

Dieser Widerspruch liefert einen weiteren Grund zur Ablehnung der kinetischen Ergebnisse von Chapman.

Experimentell wäre es wichtig, falls sauerstoffarmes Chlor herstellbar ist, das Gesetz der Chlorknallgasreaktion bei sehr niedrigen $[O_2]$ zu prüfen, und zwar insbesondere im Hinblick auf die sich dadurch bietende Gelegenheit, die Folgerungen der Atomkettentheorie (S. 35) zu prüfen. Das hier zugrunde gelegte allgemeine Gesetz läßt in diesem Falle eine Annäherung an das MWG erwarten, während die Atomkettenhypothese zu anderen Schlüssen führt, die im Teil B ausführlich besprochen werden sollen.

b) Im Dunkeln

Die Sauerstoffhemmung im Lichte ist an sehr vielen photochemischen Reaktionen beobachtet worden. Weit sonderbarer ist die Tatsache, daß auch die Dunkelreaktion durch Sauerstoff gehemmt wird.

Diese Erscheinung hat sich schon bei den Untersuchungen von Melander bemerkbar gemacht; entdeckt und eindeutig bewiesen wurde sie von Sachtleben (19). Er zeigte, daß auch für die Dunkelreaktion das $\frac{1}{[O_2]}$-Gesetz gilt, also

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{[Cl_2][H_2]}{[O_2]}$$

Diese Beziehung gilt selbstverständlich auch hier nur angenähert.

c) Wasserbildung

Auf die Verschiedenheit der Sauerstoffhemmung von der hemmenden Wirkung der „deduzierenden" Beimengungen ist bereits hingewiesen worden. Doch scheint die Verschiedenheit nur quantitativer, nicht qualitativer Natur zu sein.

Weigert[1]) hat nachgewiesen, daß bei Belichtung von chlorhaltigem Knallgas (24% Cl_2) mit einer Quecksilberbogenlampe der Wasserstoff zu etwa 40% in Wasser übergeht. Das Chlor bildet quantitativ Chlorwasserstoff.

Derselbe Vorgang — die chlorsensibilisierte Wasserbildung aus den Elementen — ist nun von Norrish und Rideal[2]) bestätigt und quantitativ untersucht worden. Das Reaktionsgefäß enthielt P_2O_5, so daß die Bildung des Wassers an der Druckabnahme bei konstantem Volum verfolgt werden konnte.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Wassers befolgt nach den Verfassern das Gesetz

$$+\frac{d[H_2O]}{dt} = k \cdot J_o[Cl_2] \cdot [O_2]$$

[1]) Ann. d. Phys. **24**, 243 (1907).

[2]) Journ. Chem. Soc. London **127**, 787 (1925).

Digitized by Google

unabhängig von $[H_2]$, solange diese nicht weniger als 0,16 des Gesamtdruckes beträgt. J_0 ist die Intensität des auffallenden Lichtes.

Die Arbeit ist fernerhin von Wichtigkeit, weil sie quantitativ über den Betrag der Wasserbildung orientiert. Solange nur qualitativ bekannt war, daß Wasser gebildet wird, konnte vermutet werden, daß die experimentelle Verfolgung der Chlorknallgaskinetik im Lichte merkliche Fehler involvieren könnte. Gemessen wurde nämlich

$$-\frac{d[H_2]}{dt}; \text{ es wurde stets gesetzt } = +\frac{d[2\,HCl]}{dt}$$

während streng die Beziehung gilt:

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = +\frac{d[2\,HCl]}{dt} + \frac{d[H_2O]}{dt}$$

Für Sauerstoff wurde stets seine anfängliche Konzentration eingesetzt, während sie tatsächlich im Verlaufe der Reaktion abnimmt.

Die vorliegende Untersuchung lehrt aber, daß die dadurch entstehenden Fehler außerhalb der Meßgenauigkeit liegen. Wird nämlich einer der Versuche herausgegriffen, beispielsweise:

$[Cl_2] = 110$ mm; $[H_2] = 472$ mm; $[O_2] = 118$ mm,
Druckabnahme nach 20 Minuten ca. 12 mm,

so läßt sich ungefähr überschlagen, wieviel Wasser bei den Sauerstoffversuchen von Bodenstein und Dux (1) gebildet worden ist. In dem Versuch: Tabelle 18 S. 321: $[Cl_2] = 360$ mm, $[O_2] = 22$ mm, hätte, wenn dieselbe Lichtintensität verwendet worden wäre, der Sauerstoffdruck um ca. 2 mm abgenommen. Vergleicht man nun die Lichtquellen: bei Bodenstein Osmiumglühlampen 4×50 HK, Abstand 40 cm; bei Norrish und Rideal Quarzlampe, 1000 Watt, 8 cm Abstand, so ist sicher zu tief gegriffen, wenn man letztere Intensität (J_0) 50mal größer schätzt als erstere. Danach hätte in dem angeführten Versuch von Bodenstein und Dux der Sauerstoffdruck nach 20 Minuten um 0,04 mm abgenommen; in der gleichen Zeit war die Wasserstoffabnahme ca. 40 mm. Wenn man weiterhin bedenkt, daß die Quarzlampe viel reicher an wirksamer und absorbierbarer kurzwelliger Strahlung war als die Glühlampen, daß ferner bei den anderen Versuchen $[O_2]$ niedriger war als in dem angeführten, so geht man nicht fehl, wenn man die Abnahme von Sauerstoff und von Wasserstoff infolge Wasserbildung unter den gewöhnlichen Bedingungen der photochemischen Chlorknallgasreaktion als verschwindend klein bezeichnet.

Es ist also

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{k[Cl_2]^2[H_2]}{k'[H_2][O_2] + k''[Cl_2]}$$

Digitized by Google

worin $[O_2]$ konstant, praktisch gleichbedeutend mit

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{k[Cl_2]^2[H_2]}{k'[H_2][O_2] + k''[Cl_2]} + k'''[Cl_2][O_2]$$

worin $[O_2]$ abnimmt. Theoretisch besitzt $-\frac{d[H_2]}{dt}$ bei einer bestimmten Sauerstoffkonzentration ein Minimum.

Qualitativ analog dem (wasserbildenden) Verbrauche des Sauerstoffs, jedoch unvergleichlich viel rascher, könnte sich die Zerstörung der „deduzierenden" Stoffe durch eine chlorsensibilisierte Reduktion durch Wasserstoff vollziehen. Die Tatsache, daß diese hemmenden Stoffe vorwiegend oxydierend sind (NO_2, ClO_2, NCl_3) läßt die Analogie mit Sauerstoff deutlich hervortreten.

Die Umsetzung des Sauerstoffs (und der anderen hemmenden Stoffe) zu Wasser kann aber auch auf einem anderen Wege erfolgen, und zwar durch einen chlorsensibilisierten (oder mit der Chlorwasserstoffbildung gekoppelten) Deacon-Prozeß, also nach

$$4\,HCl + O_2 = 2\,H_2O + Cl_2.$$

Durch diesen Vorgang deuteten Chapman und Mac Mahon (7c) die Reduktion der hemmenden Stoffe.

Über das Auftreten der chlorsensibilisierten Deacon-Reaktion gehen die Meinungen auseinander. Während z. B. Richardson[1]), Coehn und Wassiljewa[2]) den Effekt beobachten, findet Weigert[3]) keine oder nur sehr geringe Wasserbildung.

Bei der Dunkelreaktion hat Sachtleben (19) festgestellt, daß Sauerstoff von etwa 20 mm aufwärts viel schwächer hemmt, als die Funktion $\frac{1}{[O_2]}$ verlangt. Hier ist ein Verbrauch durch Wasserbildung sehr naheliegend, der allerdings erst experimentell bestätigt werden müßte.

Bei nicht allzu hohen Sauerstoffdrucken kann aber mit großer Annäherung von dem Verbrauch abgesehen werden; der Sauerstoff kann also sowohl im Lichte als auch im Dunkeln als hemmender Stoff gelten, dessen Menge durch den Fortgang der Reaktion nicht geändert wird, d. h. als negativer Katalysator im strengen Sinne.

Der Mechanismus dieser Katalyse soll im Teil B erörtert werden.

4. Abhängigkeit von der Lichtintensität. Quantenausbeute

Für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität haben Draper[4]), sowie Bunsen und Roscoe (5) direkte Pro-

[1]) Journ. Chem. Soc. **51**, 801 (1887).
[2]) Ber. **42**, 3; 3183 (1909).
[3]) l. c. [4]) Phil. Mag. **23**, 401 (1843).

Digitized by Google

portionalität gefunden. Eine hiervon abweichende Gesetzmäßigkeit ergaben die Versuche von Baly und Barker[1]); danach sollte bei höheren Lichtintensitäten die Abhängigkeit höherer Ordnung sein als 1. Dieser Befund ist jedoch seither mehrfach widerlegt worden, so u. a. durch Frau Chapman[2]), welche die direkte Proportionalität bestätigt hat; bei höheren Intensitäten ist sogar, im Gegensatz zu Baly und Barker, ein etwas schwächerer Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden worden.

Es darf daher als einwandfrei sichergestellt gelten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Lichtintensität proportional ist. Diese Feststellung ist deshalb von Wichtigkeit, weil, wie im Teil B ausgeführt werden soll, gewisse theoretische Vorstellungen (Atomkettenmechanismus) zu einer anderen Form der Abhängigkeit führen müssen.

Ein Vergleich der tatsächlichen Quantenausbeute mit dem Einsteinschen Äquivalentgesetz[3]) ist von Bodenstein (2) schätzungsweise gemacht worden; danach werden pro 1 $h\nu$ absorbierter Strahlung etwa 10^6 Molekeln umgesetzt. Göhring (14) wiederholte die Rechnung unter Zugrundelegung genauerer Zahlen über die Strahlung der Lichtquelle und die Absorption des Chlors und kam zu einem Umsatz von etwa 10^5 Molekeln für jedes absorbierte $h\nu$.

Beide Zahlen stimmen größenordnungsmäßig gut überein. Das photochemische Äquivalentgesetz wird bei der Chlorknallgasreaktion weit überschritten.

B. Theoretische Deutung der Tatsachen

1. Begriff der Reaktionskette

Von einer Theorie der im Teil A beschriebenen Grundtatsachen muß verlangt werden, daß sie sowohl die starke Überschreitung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes (bei der Lichtreaktion), als auch die vom Massenwirkungsgesetz abweichende Form der Geschwindigkeitsgleichungen der Licht- und der Dunkelreaktion zu erklären vermag. Bei der Dunkelreaktion besteht das Ungewöhnliche in dem Auftreten der $[O_2]$ im Nenner (der Konstante).

Für die Lichtreaktion erfüllte Bodenstein (2) beide Forderungen durch die Annahme, daß auf einen mit der Absorption verbundenen primären Lichtvorgang weitere Elementarreaktionen folgten, die nun wieder ihrerseits 1. zu Chlorwasserstoffbildung führen, zugleich 2. weitere Moleküle zur Wiederholung derselben Reaktionen veranlassen.

[1]) Journ. Chem. Soc. **119**, 653 (1921).

[2]) Journ. Chem. Soc. **125**, 1521 (1924).

[3]) Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132 (1905); **37**, 332 (1912). — Warburg, Berl. Akad. d. Wiss. 1911—1919; Z. El. Ch. **26**, 54 (1920).

Digitized by Google

Die Folgereaktionen treten ohne Mitwirkung des Lichtes ein, nur dank der einmalig durch Lichtabsorption erfolgten Primärreaktion. Zieht letztere etwa 10^5 bis 10^6 Sekundärvorgänge nach sich, deren jeder Chlorwasserstoff bildet, so muß eine Überschreitung des Äquivalentgesetzes zustandekommen, wie sie bei der Chlorknallgasreaktion tatsächlich beobachtet wird.

Dabei ist die Nichtüberschreitung des Einsteinschen Gesetzes beim primären Lichtvorgang vorausgesetzt. Diese Voraussetzung ist, da das Äquivalentgesetz eine notwendige Folgerung der Quantentheorie darstellt, eine Selbstverständlichkeit; alle Abweichungen können nur sekundärer Natur sein. Tatsächlich sind auch die sogenannten Prüfungen des Gesetzes an photochemischen Vorgängen heutzutage keine Prüfungen im engeren Sinne mehr. Bei Nichtübereinstimmung wird nicht das Gesetz angezweifelt, sondern es werden Erklärungen in sekundären Vorgängen gesucht, analog wie eine Nichterfüllung des Faradayschen Gesetzes bei Elektrolysen stets auf Sekundärprozesse hindeutet.

Da durch die Wirkung eines Lichtquantums nur eine begrenzte Zahl Molekeln (10^5) umgesetzt werden, müssen die durch den Primärvorgang ausgelösten Folgereaktionen irgendwo ein Ende haben. Es müssen also hier und da auch Reaktionen anderer Art als die soeben beschriebenen eintreten können, Vorgänge, die zwar unter Umständen zu Chlorwasserstoffbildung führen, aber keine weiteren Reaktionen mehr auslösen können. Daraus geht hervor, daß im belichteten Chlorknallgas zu gleicher Zeit Einzelreaktionen verschiedener Art — und verschiedener Geschwindigkeit — stattfinden. Das beobachtete Geschwindigkeitsgesetz der Gesamtreaktion kommt also durch Koexistenz der Elementarreaktionen zustande und läßt sich rechnerisch durch Verknüpfung der Einzelgeschwindigkeiten gewinnen, nach einer Methode, die weiter unten (S. 30) an Beispielen erläutert werden soll. Einzeln befolgen die zusammensetzenden Reaktionen das Massenwirkungsgesetz; das resultierende Gesetz kann, je nach der Art und relativen Geschwindigkeiten der Einzelvorgänge, eine vom MWG abweichende Gestalt erhalten.

Durch diese Überlegungen ist von Bodenstein (2) der Begriff der Reaktionskette eingeführt worden, der sich seitdem fest eingebürgert hat. Die bis dahin bekannten photochemischen Vorgänge konnten auf Grund dieser Vorstellung in zwei Gruppen eingeteilt werden, und zwar:

1. „primäre Lichtreaktionen", bei denen das Äquivalentgesetz nicht überschritten wird, also keine Reaktionskette auftritt;
2. „sekundäre Lichtreaktionen": starke Überschreitung des Einsteinschen Gesetzes, Kette, im allgemeinen komplizierter gebautes Geschwindigkeitsgesetz.

Diese Einteilung kann — abgesehen von spezielleren Annahmen, die

Digitized by Google

inzwischen modifiziert werden mußten — bis auf den heutigen Tag als gültig und zweckmäßig angesehen werden. Die Chlorknallgasreaktion gehört nach dem Gesagten der zweiten Gruppe an.

Bei einem exothermen Vorgang wie der Chlorknallgasreaktion kann eine Reaktionskette sehr wohl auch im Dunkeln auftreten. Der die Kette auslösende Faktor ist selbstverständlich in beiden Fällen verschieden; die Kettenmechanismen können jedoch wesensgleich sein. Unterschiede bzw. Fortfall von gewissen Einzelreaktionen bedingen dann die Verschiedenheit der Form und Ordnung der Geschwindigkeitsgesetze. Es kann aber auch die Struktur der Ketten im Lichte und im Dunkeln verschieden sein. Für beide Vorstellungen sollen im folgenden Beispiele gegeben werden.

Im Vergleich des aus den Annahmen über den Kettenmechanismus errechneten Geschwindigkeitsgesetzes mit dem empirisch ermittelten besteht die Prüfung der ersteren auf ihre Richtigkeit. Die Leistungsfähigkeit der Kinetik ist jedoch in dieser Hinsicht beschränkt, da ja die experimentellen Daten nur angenähert und keineswegs unzweideutig sind. Bezüglich der Auswahl der anzunehmenden Einzelreaktionen ist vielfach deren Prüfung an Hand atomphysikalischer Lehren von Nutzen, schließlich sind Vergleiche mit anderen verwandten Reaktionen geeignet, als Prüfstein für die Richtigkeit bzw. Zulässigkeit der Annahmen zu dienen und mitunter eine Entscheidung herbeizuführen. Davon soll in der Folge weitgehend Gebrauch gemacht werden.

Bevor an eine Übersicht der zahlreichen vorgeschlagenen Formulierungen des Kettenmechanismus gegangen wird, soll noch eine neuerdings gefundene experimentelle Bestätigung der Tatsache der Kette kurz mitgeteilt werden.

Der Beginn der (merklichen) Chlorwasserstoffbildung in belichtetem Chlorknallgas gibt sich nach Draper durch eine anfängliche Rückwärtsbewegung des Wasserzeigers im Aktinometer kund. Diese Erscheinung — der Draper-Effekt — beruht auf einer Expansion infolge Wärmeentwicklung bei der Salzsäurebildung. Diese Expansion wurde von Weigert und Kellermann (22) benutzt, um die von der Lichterregung bis zur Salzsäurebildung vergehende Zeit festzustellen. Die optische Untersuchung — nach der Toeplerschen Schlierenmethode — zeigte, daß der Effekt 10^{-5} Sekunden nach der Belichtung noch gar nicht bemerkbar war, nach $^1/_{300}$ Sekunde zum Vorschein kam und erst nach etwa $^1/_{40}$ Sekunde, also recht spät, am stärksten wurde. Darin ist ein unzweideutiger Beweis dafür zu sehen, daß der meiste Chlorwasserstoff sich erst sekundär und nach Verlauf einiger Zeit von der Lichterregung bildet. Das aber ist der Inhalt des Reaktionskettenbegriffes, der durch diesen Versuch eine experimentelle Bestätigung erfährt.

Digitized by Google

2. Der Kettenmechanismus

Die Frage nach dem Wesen der primären Lichtwirkung bildet den Gegenstand des nächstfolgenden Abschnittes. Kurze Angaben darüber werden jedoch auch hier schon, im Zusammenhange mit dem Mechanismus der Kette, unvermeidlich sein.

a) Elektrontheorie

Bodenstein (2) erblickte die primäre Lichtwirkung in einem lichtelektrischen Effekte im engeren Sinne, also in der Abspaltung eines Elektrons von der absorbierenden Molekel. Der Kettenmechanismus ist dann durch folgendes Schema gegeben[1]):

$$2)\ Cl_2 + h\nu = \overset{+}{Cl_2} + \Theta\ (\text{Elektron})$$
$$4)\ \Theta + O_2 = \overline{O_2}$$
$$5)\ \Theta + Cl_2 = \overline{Cl_2}$$
$$7)\ \overline{Cl_2} = Cl_2$$
$$8)\ \overline{Cl_2} + H_2 = 2\,HCl + \Theta$$

Das nach 8) entstehende Elektron führt nach 5) die Kette weiter. Ein Ende wird der Kette entweder nach 7) — Verlust der negativen Ladung — oder nach 4), durch Sauerstoffhemmung, gesetzt. Es ist

$$\frac{dx}{dt} = k_8 \cdot [\overline{Cl_2}] \cdot [H_2]$$

Die Einsetzung des berechneten[2]) Werte[s] für $[\overline{Cl_2}]$ ergibt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 k_5 k_8 J_0 [Cl_2]^2 [H_2]}{k_4 k_7 [O_2] + k_5 k_7 [Cl_2] + k_4 k_8 [H_2][O_2]}$$

Die hohe Quantenausbeute läßt darauf schließen, daß die meisten $\overline{Cl_2}$ mit H_2 reagieren, nur hie und da ein $\overline{Cl_2}$ nach 7) nutzlos abklingt. Das bedeutet, daß $k_7[\overline{Cl_2}] \ll k_8[\overline{Cl_2}] \cdot [H_2]$, also $k_4 k_7 [O_2] \ll k_4 k_8 [H_2][O_2]$. Wird in diesem Sinne der erste Addend des Nenners vernachlässigt, dann bekommt die Gleichung die Form

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k J_0 [Cl_2]^2 [H_2]}{k'' [Cl_2] + k' [H_2][O_2]} = \frac{k J_0 [Cl_2]^2 [H_2]}{m + k' [H_2][O_2]}$$

wenn $m = k''[Cl_2]$ ist. Darin ist: $k = k_2 k_5 k_8$; $k' = k_4 k_8$; $k'' = k_5 k_7$.

Bei hinreichend großen $[H_2]$ — empirisch von $[H_2] > \frac{1}{4}[Cl_2]$ an — ist, infolge der Kleinheit von k_7, auch der erste Addend gegenüber dem zweiten zu vernachlässigen und es wird

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{[Cl_2]^2}{[O_2]}$$

---

[1]) Die von Bodenstein (2) benutzte Numerierung ist hier beibehalten worden.

[2]) Die Art der Berechnung wird an dem nächstfolgenden Beispiel illustriert.

Digitized by Google

Dieselbe Beziehung ergibt sich, wenn das Schema unter Fortlassung der Reaktion 7) durchgerechnet wird; das bedeutet also, daß die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $[H_2]$ in der vollen Ausnutzung der „aktiven" (in diesem Falle negativ geladenen) Chlormolekeln ihren Grund hat. Ist diese volle Ausnutzung einmal erreicht, dann hat weitere Erhöhung der $[H_2]$ keinen Einfluß mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei nicht genügender Wasserstoffmenge wird dagegen ein merklicher Bruchteil der aktiven Chlorteilchen nach 7) nutzlos abklingen, der Bruchteil der nach 8) ausgenutzten $\overline{Cl}_2$ — also auch die Reaktionsgeschwindigkeit — wird von $[H_2]$ abhängen.

Die Hemmung durch Sauerstoff beruht nach diesem Mechanismus darin, daß O_2 beim Zusammenstoß mit einem aktiven Chlormolekül dessen Energie (hier elektrische Ladung) übernimmt, also das Chlor „entaktiviert". Bezüglich des weiteren Schicksals des geladenen Sauerstoffs nimmt Bodenstein auf Grund anderweitiger Erfahrungen an, daß dieser in Ozon übergehe, dann aber wieder Sauerstoff zurückbilde, so daß die Menge des letzteren unverändert bleibt.

Diese Deutungen, sowie die allgemeine Methode der Aufstellung und Durchrechnung eines Reaktionsschemas, haben bis heute Geltung, wenn auch die speziellen Annahmen über das „verbindende Kettenglied" — das Elektron — sowie über das aktive Chlor — das $\overline{Cl}_2$ — von ihrem Verfasser gleich nach Veröffentlichung aufgegeben werden mußten. Die freien Elektronen hätten das Chlorknallgas leitend machen müssen: aus den Untersuchungen von J. J. Thomson[1]), Lenard[2]) und Ludlam[3]) war aber bekannt, daß das nicht der Fall war. Der negative Befund ist von Le Blanc und Volmer (15) bestätigt worden: es konnte höchstens ein Elektron für 10^{12} umgesetzte Molekeln gebildet worden sein, also rund eine Million mal weniger, als die Elektrontheorie der photochemischen Chlorknallgasreaktion verlangt.

Die speziellen Vorstellungen mußten daher modifiziert werden. Ein Weg zu einer solchen Modifikation ist von Bodenstein (3) 1916 angegeben worden. Es soll jedoch zunächst eine andere Vorstellung Besprechung finden, die zwar zu einem späteren Zeitpunkt entstanden ist, die aber dank ihrer Einfachheit großen Anklang und neuerdings auch wichtige atomphysikalische Stützen gefunden hat.

---

[1]) Proc. Cambridge Phil. Soc. **11**, 90 (1901).
[2]) Heidelberger Akad. Ber. Nr. 28, 31, 32 (1910).
[3]) Phil. Mag. [6] **23**, 757 (1912).

Digitized by Google

b) Atomkette

1918 formulierte Nernst (16) die primäre Wirkung des Lichtes als Spaltung der absorbierenden Molekel in ihre Atome:

$$Cl_2 + h\nu = 2\,Cl$$

Die Reaktionskette lautet dann:

$$Cl + H_2 = HCl + H$$
$$H + Cl_2 = HCl + Cl \text{ usw.}$$

Ein Ende findet die Kette durch eine der Reaktionen:

$$H + H = H_2$$
$$Cl + Cl = Cl_2$$
$$H + Cl = HCl$$

Letztere Reaktionen werden aber, infolge der geringen Konzentrationen der freien Atome, unvergleichlich viel seltener vorkommen als die „Kettenglieder"; daraus erklärt sich die hohe Quantenausbeute.

Die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens der einzelnen Teilreaktionen ermittelte Nernst aus seiner Näherungsformel

$$\log K = -\frac{W}{4{,}57\,T} + \Delta n \cdot 1{,}75 \log T + \Sigma i'$$

Die Wärmetönungen W der Atomreaktionen ergeben sich (auf Grund des Heßschen Satzes) aus den bekannten Bildungs- und Dissoziationswärmen, z. B.:

$$\begin{array}{rl} Cl + Cl = Cl_2 & + 106 \text{ Kal.} \\ H + H = H_2 & + 100 \\ H_2 + Cl_2 = 2\,HCl & + 44 \\ \hline H + Cl = HCl & + 125 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} Cl + Cl = Cl_2 & + 106 \\ H_2 + Cl_2 = 2\,HCl & + 44 \\ \hline H_2 + 2\,Cl = 2\,HCl & + 150 \end{array}$$

Subtraktion der linken Gleichung von der rechten ergibt

$$Cl + H_2 = HCl + H + 25$$

Aus der so gewonnenen Gleichgewichtskonstante K der Teilreaktion macht Nernst einen Rückschluß auf die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen. So stellten sich die Vorgänge

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl \text{ und } Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$$

als häufig heraus, während z. B. $Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$ nur sehr selten vorkommen soll. Daß aber dieser Umstand für die reaktionskinetische Formulierung nicht entscheidend ist, zeigt gerade der Fall der Bromwasserstoffbildung. Das Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot [H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{k' + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$ [1])

[1]) Dunkel: Bodenstein u. Lind, Z. phys. Ch. **57**, 168 (1909); Licht: Bodenstein u. Lütkemeier, Z. phys. Ch. **114**, 208 (1925).

Digitized by Google

ist aus dem Schema abgeleitet worden[1]):

$$\begin{aligned} Br_2 &= 2\,Br \\ Br + H_2 &= HBr + H \\ H + Br_2 &= HBr + Br \\ H + HBr &= H_2 + Br \\ Br + Br &= Br_2 \end{aligned}$$

Die Reaktion $Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$ tritt also, im Gegensatze zu der Nernstschen Schätzung, doch noch häufig genug ein, um für den Verlauf der Gesamtreaktion bestimmend zu sein.

Bemerkt sei noch, daß unter Zugrundelegung des neueren Wertes für die Dissoziationswärme des Chlors[2]), der etwa die Hälfte des älteren beträgt, die Wärmetönung des Vorganges

$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$$

nahezu = 0 ist, wonach dieser Vorgang viel weniger häufig eintritt, als die erste Nernstsche Berechnung ergibt. Daß aber diese Reaktion dennoch sehr wohl in den Reaktionsmechanismus entscheidend eingreifen kann, ist nach dem über die Bromwasserstoffbildung Gesagten klar. Schlüsse über das Nichteintreten einer Reaktion auf Grund einer negativen Wärmetönung sind nicht zwingend. Es ist dies nicht verwunderlich, da ja die Wärmetönung nur den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten der beiden umkehrbaren Reaktionen ergibt, über deren absolute Größe jedoch nichts aussagt.

Unter Zugrundelegung des Nernstschen Ansatzes suchte nun Göhring (14) die von Bodenstein und Dux (1) experimentell gefundenen Gesetze theoretisch abzuleiten, indem er alle im belichteten, sauerstoffhaltigen Chlorknallgas möglichen Reaktionen zusammenstellte, die unwahrscheinlichsten ausschied und dann von den wenigen übriggebliebenen einige zur Ableitung des Gesetzes auswählte. Die leitenden Gesichtspunkte für die Bewertung von Einzelreaktionen waren:

1. „Alle Gleichungen, bei denen es sich um gegenseitige Zusammenstöße aktiver Elementarteilchen handelt ($Cl + Cl$; $H + H$; $H + Cl$; $Cl_3 + H$ usw.), können wegen der ungemein kleinen Konzentrationen der aktiven Substanzen vernachlässigt werden."

2. „Die Reaktionsprodukte von Sauerstoff mit den aktiven Substanzen reagieren mit den letzteren unter Regeneration von Sauerstoff mit Geschwindigkeitskonstanten annähernd derselben Größe wie Sauerstoff selbst."

---

[1]) Herzfeld, Ann. d. Phys. IV, **59**, 635 (1919; Z. El. Ch. **25**, 301 (1919). — Christiansen, Dansk. Mat. I, 14 (1919); Chem. Zblt. I, 63 (1920). — Polanyi, Z. El. Ch. **26**, 50 (1920).

[2]) v. Wartenberg u. Henglein, Ber. **55**, 1003 (1922); Z. anorg. Ch. **123**, 137 (1922). — Wohl, Z. El. Ch. **30**, 36 (1924).

Digitized by Google

An der von Göhring ausgeführten Ableitung der Bodensteinschen Gesetze soll zunächst die Methode dieser Rechnungen illustriert werden.

Es wird angenommen, daß folgende Reaktionen eintreten[1]):

$$0)\ Cl_2 + h\nu = 2\,Cl$$
$$2)\ Cl + H_2 = HCl + H$$
$$5)\ H + Cl_2 = HCl + Cl$$
$$9)\ Cl + O_2 = ClO_2$$
$$11)\ H + O_2 = HO_2$$

Im Sinne des Grundsatzes 2 reagieren:

$$a\begin{cases} Cl + ClO_2 = Cl_2 + O_2 \\ Cl + HO_2 = HCl + O_2 \end{cases}$$
$$b\begin{cases} H + ClO_2 = HCl + O_2 \\ H + HO_2 = H_2 + O_2 \end{cases}$$

unter Regenerierung von Sauerstoff, und zwar mit annähernd derselben Geschwindigkeit wie Sauerstoff selbst. Es können also die Reaktionen a und b als in 9) bzw. 11) mitenthalten angesehen werden. Sauerstoff behält auf diese Weise in bezug auf seine hemmende Wirkung konstante Konzentration, ist also auch im Rahmen dieser Vorstellung ein negativer Katalysator im strengen Sinne.

Aus 2) und 5) ist

$$\text{I.}\quad \frac{dx}{dt} = +\frac{d[2HCl]}{dt} = k_2[Cl][H_2] + k_5[H][Cl_2]$$

Es wird nun angenommen, daß alle unbeständigen „aktiven" Gebilde, wie die freien Atome, sehr bald nach Beginn der Reaktion einen stationären Zustand der Konzentration erreichen, daß also die zeitliche Zunahme stets gleich ist der Abnahme. Diese Gleichsetzung ist das Prinzip aller Berechnungen von Gesamtreaktionsgesetzen aus einem gegebenen Reaktionsschema.

Aus 0) und 5) folgt

$$\text{II.}\quad +\frac{d[Cl]}{dt} = 2\,k_0\,J_0[Cl_2]^{2)} + k_5[H][Cl_2]$$

Aus 2) und 9):

$$\text{III.}\quad -\frac{d[Cl]}{dt} = k_2[Cl][H_2] + k_9[Cl][O_2]$$

---

[1]) Die Numerierung von Göhring ist beibehalten worden.

[2]) Dieses Glied — die Geschwindigkeit des primären Lichtvorganges — ist im allgemeinen $= k \cdot J_{absorb.}$, worin nach dem Lambert-Beerschen Gesetze $J_{absorb.} = J_0(1 - e^{\varepsilon \cdot d \cdot C})$, wenn ε den Extinktionskoeffizienten, d die Schichtdicke, C die Konzentration des absorbierenden Stoffes bedeutet. Bei schwacher Absorption ergibt sich durch Reihenentwicklung und Vernachlässigung der höheren Potenzen:

$$J_{absorb.} = J_0\,\varepsilon \cdot d \cdot C = k\,J_0 \cdot C.$$

Dieser Fall trifft hier zu: die primäre Lichtreaktion ist in bezug auf die Chlorkonzentration erster Ordnung.

Digitized by Google

Aus 2):

$$\text{IV.} \quad + \frac{d[Cl]}{dt} = k_2 [Cl][H_2]$$

Aus 5) und 11):

$$\text{V.} \quad - \frac{d[H]}{dt} = k_5 [H][Cl_2] + k_{11} [H][O_2]$$

Im stationären Zustande ist

$$+ \frac{d[Cl]}{dt} = - \frac{d[Cl]}{dt} \text{ und } + \frac{d[H]}{dt} = - \frac{d[H]}{dt}$$

Aus den durch Gleichsetzung von II. und III. bzw. von IV. und V. gewonnenen Gleichungen berechnen sich die Unbekannten zu:

$$[H] = \frac{2 k_0 k_2 J_0 [H_2][Cl_2]}{k_2 k_{11} [H_2][O_2] + k_5 k_9 [Cl_2][O_2] + k_9 k_{11} [O_2]^2}$$

$$[Cl] = \frac{2 k_0 k_2 J_0 [H_2][Cl_2] \{k_5 [Cl_2] + k_{11} [O_2]\}}{\{k_2 k_{11} [H_2][O_2] + k_5 k_9 [Cl_2][O_2] + k_9 k_{11} [O_2]^2\} k_2 [H_2]}$$

Dies eingesetzt in I. ergibt das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\text{VI.} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{4 k_0 k_2 k_5 J_0 [H_2][Cl_2]^2 + 2 k_0 k_2 k_{11} J_0 [H_2][Cl_2][O_2]}{k_2 k_{11} [H_2][O_2] + k_5 k_9 [Cl_2][O_2] + k_9 k_{11} [O_2]^2}$$

Hier setzen Annahmen über die relative Größe der einzelnen Konstanten ein, die sich auf den Nernstschen Gedankengang, also auf die Wärmetönung stützen. Danach kann unmöglich $k_{11} >> k_5$ oder $k_9 >> k_2$ sein[1]). In Gleichung VI. wird nun auf Grund dieser Schätzung der Konstanten im Zähler das zweite, im Nenner das dritte Glied gegenüber den anderen vernachlässigt und es folgt:

$$\text{VII.} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k J_0 [H_2][Cl_2]^2}{[O_2]\{k' [H_2] + m\}}$$

wenn gesetzt wird: $k = 4 k_0 k_2 k_5$; $k' = k_2 k_{11}$; $m = k_5 k_9 [Cl_2]$. Bei hinreichend hohen $[H_2]$ kann das zweite Glied des Nenners vernachlässigt werden, wenn angenommen wird $k_2 \approx k_5$ und $k_{11} >> k_9$. Es folgt dann

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k [Cl_2]^2}{[O_2]}$$

Bei dieser Ableitung sind also die Annahmen über die Größen der Konstanten sowohl zahlreicher als auch gezwungener als bei der von Bodenstein (2) gegebenen, sowie den im folgenden anzuführenden. Göhring sucht seine relative Schätzung der Konstanten zu begründen,

[1]) Wird jedoch der neue Wert der Chlordissoziationswärme zugrunde gelegt, dann ist auch vom Standpunkte der Göhringschen Prinzipien der Schluß, daß k_9 nicht $>> k_2$ sein kann, nicht zwingend. Um so mehr, als aus gleich zu erörternden Gründen k_9 recht groß angenommen werden muß.

Digitized by Google

indem er in dem Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante: $k = z : \gamma$ — für z die gaskinetischen Stoßzahlen einsetzt (die aber für Atome auf unsicheren Grundlagen berechnet sind) und die Wahrscheinlichkeitszahlen γ durch Einsetzung der empirischen Werte für $\frac{dx}{dt}$ und die Konzentrationen in Gleichung VII berechnet. Dabei ergeben sich keine Widersprüche gegen die vorgenommenen Schätzungen. Ein Beweis kann jedoch darin nicht erblickt werden. Daß nämlich in Gleichung VII die empirischen Konstanten die ihnen beigelegte Bedeutung besitzen, ist und bleibt eine zu beweisende Annahme. Bei der Berechnung der γ-Werte wird aber diese Annahme zur Voraussetzung gemacht.

Dieselbe Gleichung (VII) wird von Göhring auch aus dem Schema gewonnen:

$$0)\ Cl_2 + h\nu = 2\,Cl$$
$$1)\ Cl + Cl_2 = Cl_3$$
$$4)\ Cl_3 + H_2 = 2\,HCl + Cl$$
$$9)\ Cl + O_2 = ClO_2$$
$$10)\ Cl_3 + O_2 = ClO_2 + Cl_2$$

Hier ist $k = 4\,k_0 k_1 k_4$; $k' = k_4 k_9$; $m = k_1 k_{10}[Cl_2]$.

Es ist naheliegend, falls man sich auf den Boden dieser Theorie stellt, die Dunkelreaktion durch einen analogen Mechanismus zu erklären. Wird nämlich für die Lichtreaktion die Atomkette angenommen, dann muß es in der Wärme um so mehr der Fall sein; dieser Schluß wird durch Vergleich mit anderen Reaktionen erhärtet. Das Schema:

$$0')\ Cl_2 = 2\,Cl$$
$$2)\ Cl + H_2 = HCl + H$$
$$5)\ H + Cl_2 = HCl + Cl$$
$$9)\ Cl + O_2 = ClO_2$$

ergibt, ohne jedwede Vernachlässigung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{4\,k'_0\,k_5\,[Cl_2][H_2]}{k_9\,[O_2]} = k\frac{[Cl_2][H_2]}{[O_2]}$$

— die Gleichung von Sachtleben (19). Dasselbe folgt aus Gleichung VII, wenn man darin $k_{11} = 0$ setzt.

Die Reaktionsmechanismen im Lichte und im Dunkeln wären danach im Wesen gleich. Den erhöhten Zerfall in Atome, der im letzteren Falle durch Temperatursteigerung bewirkt wird, besorgt im ersteren die Strahlung. Im Licht — bei niedrigerer Temperatur — tritt zu den obigen Elementarvorgängen noch die Reaktion 11) $H + O_2 \longrightarrow HO_2$ hinzu, die bei erhöhter Temperatur nicht mehr eintritt. Dieser Fortfall erniedrigt die Ordnung in bezug auf Chlor um eins: die Wasserstoffatome können dann nicht anders als mit Chlor reagieren. Diese Parallele zwischen Licht- und Dunkel-

Digitized by Google

reaktion kommt der älteren Auffassung nahe, wonach das Licht nur die „Widerstände" gegen die Reaktion beseitige — „induziere" —, sonst aber die Reaktion genau wie im Dunkeln verlaufe. Diese Induktion würde in diesem Falle auf Lieferung von Chloratomen beruhen.

Zur Kritik der Atomkettentheorie und des Göhringschen Reaktionsschemas muß zunächst darauf hingewiesen werden, daß die abgeleitete allgemeine Geschwindigkeitsgleichung unrichtig ist. Mag auch in mittleren Konzentrationen die Verschiedenheit praktisch verschwindend sein, die Grenzfolgerungen (für $[H_2] \ll [Cl_2]$) stehen mit der Erfahrung im Widerspruche; folglich ist die Gleichung in dieser Form zu verwerfen. Sie ergibt, wie bereits im Teil A erwähnt, für $[O_2] = 0$, $\frac{dx}{dt} = \infty$. Endliche Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich auch für diesen Fall, wenn weitere Teilreaktionen in das Schema mitaufgenommen werden, aber nicht das Massenwirkungsgesetz, wie es die bewährte empirische Formel für $[O_2] = 0$ postuliert.

Wird den Göhringschen Reaktionen — 0) — 2) — 5) — 9) —, die, wie gezeigt, zum Gesetz der Dunkelreaktion

$$\text{I.}\quad \frac{dx}{dt} = \frac{4\,k_0\,k_5}{k_9}\,\frac{[Cl_2]\,[H_2]}{[O_2]}$$

führen, noch die Reaktion: 12) $Cl + Cl = Cl_2$, die sicher hie und da, wenn auch äußerst selten, eintritt, hinzugefügt, dann ergibt das Reaktionsschema

$$\text{II.}\quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_2[H_2]\{k_9^2[O_2]^2 + 8\,k_0\,k_{12}[Cl_2]\}^{1/2} - k_2\,k_9\,[H_2][O_2]}{k_{12}}$$

$$\text{Für } [O_2] = 0 \text{ wird } \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{k_{12}}\sqrt{8\,k_0\,k_{12}}\,[H_2][Cl_2]^{1/2}, \text{ endlich.}$$

Die Heranziehung der sehr selten vorkommenden Reaktion 12) hat also ein grundverschieden gebautes Geschwindigkeitsgesetz ergeben, das sich durch keinerlei erlaubte Operationen auf die ursprüngliche Form bringen läßt. Gleichung II gibt zweifellos den Verlauf der Reaktion exakter wieder als Gleichung I. Als die exakteste müßte die Formel angesehen werden, bei deren Berechnung alle drei Reaktionen zwischen den Atomen berücksichtigt worden sind.

Die Überlegung, daß Reaktion 12) (sowie die anderen Atomreaktionen) im Vergleich mit den übrigen Elementarvorgängen nur sehr selten vorkommt, ermöglicht keinerlei Vereinfachung der aus dem vollständigen Reaktionsschema gewonnenen Endgleichung (z. B. Gleichung II). Das liegt in diesem Falle einfach daran, daß in der Endgleichung die Atomkonzentrationen nicht mehr auftreten. Die Fortlassung der seltenen Teilreaktion aus dem Reaktionsschema, im Sinne des von Göhring auf-

Digitized by Google

gestellten Grundsatzes 1, ist nur dann zulässig, wenn in einer Summe das Produkt aus Konzentrationen und Konstante gegenüber einem anderen Produkt verschwindend klein ist[1]); und nur dann, wenn es auf brauchbare Annäherung, nicht auf Exaktheit und nicht auf Ermittlung der die Natur des Vorganges getreu wiederspiegelnden Struktur des Gesetzes ankommt.

Das hier beispielsweise angeführte Schema 0 — 2 — 5 — 9 — 12 ergibt

$$-\frac{d[Cl]}{dt} = k_2[Cl][H_2] + k_9[Cl][O_2] + k_{12}[Cl]^2$$

Hier kann unter Umständen, wenn auch lange nicht sicher, das Glied $k_{12}[Cl]^2$ vernachlässigt werden, was einer Streichung der Reaktion 12) gleichkommt. Die Vernachlässigung hat erstens zur Voraussetzung, daß nicht $k_9 \ll k_{12}$ ist; folglich muß k_9 entsprechend groß angenommen werden; ferner darf $[O_2]$ nicht allzu klein sein. Nähere Betrachtung der letzteren Bedingung führt aber zu der Folgerung:

Werden die wirklichen Verhältnisse durch den Atomkettenmechanismus richtig wiedergegeben, so muß die exakte, dem Vorgang inhärente Geschwindigkeitsgleichung halbe Potenzen der Konzentrationen enthalten. Praktisch kann jedoch der Verlauf der Reaktion annähernd durch eine Gleichung wiedergegeben werden, in die nur noch ganzzahlige Potenzen eingehen, letzteres aber nur infolge der Anwesenheit von Sauerstoff. Durch Sauerstoff wird also das exakte Gesetz verschleiert; an dessen Stelle tritt ein angenähertes, in seinem Bau die Natur des Vorganges nicht mehr zum Ausdruck bringendes Geschwindigkeitsgesetz.

Bei Abwesenheit von Sauerstoff müssen die gebrochenen Exponenten zum Vorschein kommen. Gleichung II z. B. ergibt für $[O_2] = 0$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_0}{k_{12}}\sqrt{8\,k_0\,k_{12}}\cdot J_0^{1/2}\cdot [H_2][Cl_2]^{1/2}$$

was sich auch direkt aus der Kombination 0 — 2 — 5 — 12 errechnen läßt. Wird an Stelle von 12) $Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$ die Reaktion $H + H \longrightarrow H_2$ gewählt, dann wird

$$\frac{dx}{dt} = k\cdot J_0^{1/2}\cdot [Cl_2]^{3/2}$$

---

[1]) Bei der Ableitung des Gesetzes der Bromwasserstoffbildung (S. 29) konnte z. B. die Reaktion 6) $H + H = H_2$ mit größerem Recht gegenüber 3) $H + Br_2 = HBr + Br$ vernachlässigt werden, als Reaktion 5) $Br + Br = Br_2$ gegenüber 2) $Br + H_2 = HBr + H$. Die Konstante der letzteren Teilreaktion (k_2) ist nämlich so klein, daß in der Summe $k_2[Br]\cdot[H_2] + k_5[Br]^2$ das zweite Glied — trotz der Seltenheit der Stöße — wohl ins Gewicht fällt. Dagegen ist $k_3[H][Br_2] \gg k_6[H]^2$, so daß Reaktion 6) füglich fortgelassen werden darf.

Digitized by Google

In diesem Falle muß nämlich zumindest eine Reaktion zwischen Atomen ins Schema aufgenommen werden, weil sonst die Kette kein Ende hätte. Es würde $\frac{dx}{dt} = \infty$.

Eine weitere Folgerung ist die, daß für $[O_2] = 0$ die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel der Lichtintensität werden muß. Danach ist — falls die Atomkettentheorie in diesem Falle zutrifft — die Proportionalität zwischen $\frac{dx}{dt}$ und J_0^1 nur durch die Anwesenheit von Sauerstoff bedingt: eine sehr sonderbare, aber notwendige Folgerung.

Die Konsequenzen, zu denen die Atomkettentheorie der Chlorknallgasreaktion führen muß, können also dahin zusammengefaßt werden:

1. Bei hinreichend niedrigen Sauerstoffdrucken muß der beobachtete Reaktionsverlauf sich immer näher durch eine Gleichung mit halben Potenzen der Konzentrationen darstellen lassen. Die Annäherung an ein Gesetz mit ganzzahligen Exponenten wird um so besser sein, je größer die Sauerstoffmenge ist.

2. Die Abhängigkeit von der Lichtintensität kann nur bei Gegenwart merklicher Mengen Sauerstoff eine direkte Proportionalität sein. Bei sehr niedrigen $[O_2]$ muß $\frac{dx}{dt} \simeq J_0^{1/2}$ werden.

3. Prinzipiell müssen sich alle Versuche durch eine Geschwindigkeitsgleichung mit halben Potenzen der Konzentrationen und der Lichtintensität exakter wiedergeben lassen, als durch die bisher angewandten Formeln (von Bodenstein und Dux). Eine solche Gleichung, die auf das empirische Zahlenmaterial anwendbar wäre, konnte aber bisher nicht gefunden werden; ebensowenig konnte aus dem Atomkettenschema eine allgemeine Gleichung abgeleitet werden, die einerseits für $[O_2] = 0$ endlich bliebe und aus der sich anderseits für $[O_2] > 0$ das empirische Geschwindigkeitsgesetz formell gewinnen ließe.

4. Im Gegensatz zu der Beobachtung von Chapman (10) müßte auch noch bei den tiefsten $[H_2]$ Sauerstoffhemmung vorhanden sein.

5. Wenn die Lichtreaktion durch Atomvorgänge formuliert werden darf, dann gilt das um so sicherer von der Dunkelreaktion; die Forderung 1 bezieht sich daher auch auf letztere.

Für das Zutreffen der hier aufgestellten Forderungen ist bisher keine einzige Andeutung gefunden worden. Wohl liegt eine Betrachtung von Berthoud[1]) vor, die scheinbar im Sinne der Erfüllung der obigen Folge-

[1]) Helvetica Chimica Acta, Vol. VII, 324 (1924).

Digitized by Google

rungen gedeutet werden könnte; diese beruht jedoch auf einem Irrtum und ist leicht zu entkräften. Berthoud hat nämlich auf die bei niedrigen Wasserstoffdrucken ausgeführten Versuche von Frau Chapman (10), die die Verfasserin durch das Gesetz $\frac{dx}{dt} = k[Cl_2][H_2]$ wiedergeben zu können glaubt, die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k'[Cl_2][H_2]^{1/2}$ mit ziemlich guter Übereinstimmung angewandt. Der gebrochene Exponent würde darauf hinweisen, daß hier tatsächlich Atome im Spiele sind. Diese Gleichung entnimmt Berthoud dem Schema:

$$0)\ Cl_2 + h\nu = 2\,Cl$$
$$1)\ Cl + H_2 = HCl + H$$
$$2)\ H + Cl_2 = HCl + Cl$$
$$4)\ H + Cl = HCl$$

Die Reaktionen mit Sauerstoff werden außer acht gelassen, und zwar auf Grund der Beobachtung von Frau Chapman (10), wonach in diesem Gebiete $[O_2]$ ohne Einfluß ist. Darin ist ein Widerspruch enthalten: denn diese Beobachtung läßt sich im Rahmen der Atomkettentheorie nicht unterbringen. Nach Berthoud ergibt das Schema:

$$\frac{dx}{dt} = 2k_2 \sqrt{\frac{k_0 k_1}{k_2 k_4}}\, J_0^{1/2}[Cl_2][H_2]^{1/2}$$

Die Rechnung von Berthoud ist unrichtig; sie beruht auf der unzutreffenden Annahme:

$$k_1[Cl][H_2] = k_2[H][Cl_2].$$

Bei korrekter Durchrechnung ergibt das Schema eine unübersichtliche, nicht weiter zu vereinfachende Formel.

Die Anwendbarkeit der Gleichung auf die Versuchsreihen ist rein zufällig. Erstens sind die Messungen gerade in diesem Grenzgebiete recht ungenau, so daß die Versuchszahlen so manche Gleichung vortäuschen können. Außerdem ist ja die Ordnung 1 in bezug auf Wasserstoff nur ein Grenzpostulat für $[H_2] = 0$. Bei etwas höheren Wasserstoffkonzentrationen tritt $[H_2]$ sowohl im Zähler als auch im Nenner auf, die empirische Ordnung in bezug auf $[H_2]$ wird ein echter Bruch und sinkt mit steigendem Wasserstoffdruck. Daß sie in diesem Falle $= 0{,}5$ gefunden worden ist, ist nichts als Zufall. Bei etwas höherer $[H_2]$ betrüge sie 0,4, bei etwas niedrigerer 0,6[1]).

Die Schwierigkeiten der Atomkettenhypothese sind unverkennbar. Sie

[1]) Die Berthoudsche Folgerung, daß bei hinreichend niedrigen $[H_2]$ die Reaktionsgeschwindigkeit proportional $J_0^{1/2}$ werden muß, auch bei Gegenwart von Sauerstoff, müßte noch experimentell nachgeprüft werden, obwohl sie im Hinblick auf die Inkorrektheit der Ableitung äußerst unwahrscheinlich ist.

Digitized by Google

vermehren sich, sobald man die Göhringsche Formulierung der Sauerstoffhemmung näher ins Auge faßt.

Zweifellos vermag die Annahme der Reaktionen:

$$Cl + O_2 = ClO_2 \qquad H + O_2 = HO_2$$
$$Cl + ClO_2 = Cl_2 + O_2 \qquad H + HO_2 = H_2 + O_2$$

den Mechanismus der Sauerstoffhemmung, wie den einer negativen Katalyse überhaupt, vorzüglich zu erklären. Ein Vergleich mit anderen Reaktionen führt jedoch zu einer Ablehnung dieser Formulierung.

Für die Chlorknallgasreaktion ist — weder im Dunkeln noch im Lichte — erwiesen, daß sie über freie Atome verlaufe. Es sind jedoch Halogenreaktionen bekannt, bei denen das sicher der Fall ist. Als Beispiel diene die Phosgenbildung und Zersetzung im Dunkeln[1]), für deren Verlauf mit aller Exaktheit die Gesetze gelten:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_1 [Cl_2]^{3/2} [CO]$$
$$-\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_2 [COCl_2] [Cl_2]^{1/2}$$

Diese Geschwindigkeitsgleichungen ergeben sich zwanglos aus einem einfachen Schema, welches sich auf den Reaktionen $Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl$ aufbaut, wobei noch $Cl_3 \rightleftarrows Cl_2 + Cl$ oder $COCl$ (Christiansen) hinzukommen kann. In diesem Falle kann es als sichergestellt gelten, daß die Reaktion über freie Chloratome verläuft. Dieser Vorgang wird nun durch Sauerstoff in keiner Weise gehemmt, obwohl hier nach Göhring die Reaktion $Cl + O_2 = ClO_2$, ev. auch $Cl_3 + O_2 = Cl_2 + ClO_2$, eintreten müßte; bleibt ja bei der Chlorknallgasreaktion auch in der Wärme die Sauerstoffhemmung bestehen, welche im Rahmen der Atomkettenhypothese nur als $Cl + O_2 = ClO_2$ formuliert werden kann.

Auch die Bromwasserstoffbildung[2]), deren Gesetz

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{k' + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

sich aus einem Atomkettenmechanismus glatt ableiten läßt[2]), wird weder im Lichte noch im Dunkeln durch Sauerstoff gehemmt. Nach Göhring müßte hier die Reaktion $H + O_2 = HO_2$, die ja in seiner Ableitung Bedingung ist für das Zustandekommen des $[Cl_2]^2$-Gesetzes der Chlorknallgasreaktion im Lichte, eintreten. Aus Analogie mit $Cl + O_2 = ClO_2$ wäre auch zu erwarten, daß die Hemmungsreaktion $Br + O_2 = BrO_2$ eintritt; im Sinne der Göhringschen Auswahlprinzipien müßte letztere Reaktion häufiger sein als erstere, gerade weil BrO_2 weniger stabil ist als ClO_2.

[1]) Bodenstein u. Plaut, Z. phys. Ch. **110**, 399 (1924).

[2]) Literatur siehe S. 29.

Digitized by Google

Die Bromwasserstoffbildung und die Phosgenreaktion im Dunkeln sind aber typische Atomreaktionen.

Bezüglich $H + O_2 = HO_2$ könnte angenommen werden, daß diese Reaktion einen echt gebrochenen Temperaturkoeffizienten hat; folglich könnte sie nur bei tieferen Temperaturen merklich eintreten. Versuche über die Bromwasserstoffbildung im Lichte bei Zimmertemperatur, sowie mit Chlorknallgas im Lichte bei erhöhter Temperatur sind geeignet, darin eine Entscheidung herbeizuführen. Erstere Reaktion müßte dann starke Sauerstoffhemmung aufweisen, auch nach einem anderen Gesetze verlaufen; der Verlauf der letzteren müßte sich mit steigender Temperatur immer mehr dem Gesetz der thermischen Reaktion nähern.

Desgleichen könnte daran gedacht werden, daß die Phosgenreaktion im Dunkeln nur deshalb nicht von Sauerstoff gehemmt wird, weil dieser unter Kohlendioxydbildung rasch verbraucht wird. Erwiesen ist diese Annahme durchaus nicht; es sind im Gegenteil Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß bei erhöhter Temperatur die Menge der gebildeten Kohlensäure abnimmt[1]).

Nach dem augenblicklichen Stande der Frage muß daher die Göhringsche Formulierung der Sauerstoffhemmung als $H + O_2 = HO_2$ und $Cl + O_2 = ClO_2$, insbesondere letztere Reaktion, abgelehnt werden. Dies ist aber die einzig mögliche Deutung der Sauerstoffhemmung im Rahmen der Atomkettenhypothese. Denn wenn man, im Sinne der nachfolgenden Ausführungen, die Hemmung durch Sauerstoff an eine frühere Stelle der Kette verlegt, an der der Zerfall in Atome noch nicht erfolgt ist, nämlich an das durch Lichtabsorption aktivierte Cl_2':

$$Cl_2 + h\nu = Cl_2'$$
$$Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2',$$
$$\text{neben } Cl_2' \longrightarrow 2\,Cl,$$

so muß, damit die Kette endlich werde (und das Schema berechenbar), eine der Reaktionen: $H + H = H_2$; $Cl + Cl = Cl_2$; $H + Cl = HCl$ — mitaufgenommen werden. Dann aber müßte auf die Chlorknallgasreaktion in allen Konzentrationsgebieten ein Gesetz mit halben Potenzen anwendbar sein, was bisher nicht realisiert worden ist. Das empirische Gesetz oder ein ihm ähnliches, etwa das Göhringsche, könnte unter diesen Voraussetzungen nicht abgeleitet werden: letzteres erfordert unbedingt die Reaktionen $H + O_2$ und $Cl + O_2$, die aber eben erst abgelehnt worden sind.

Ein Reaktionsschema:

$$1)\ Cl_2 + h\nu = Cl_2'$$
$$2)\ Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + 2\,Cl$$
$$3)\ Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2$$

[1]) Privat mitgeteilte Versuche von E. Heisenberg.

Digitized by Google

4) $Cl + H_2 = HCl + H$
5) $H + Cl_2 = HCl + Cl$
6) $Cl + Cl = Cl_2$

führt zu

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2 k_4 \sqrt{k_1 k_2 / k_6} \cdot J_0^{1/2} [H_2][Cl_2]}{\sqrt{k_2 [Cl_2]} + k_3 [O_2]}$$

Wählt man an Stelle von 6) die Reaktion

7) $H + H = H_2$,

dann wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2 k_5 J_0^{1/2} [Cl_2]^2 \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_7} \{k_2 [Cl_2] + k_3 [O_2]\}} + k_1 k_2 J_0 [Cl_2]^2}{k_2 [Cl_2] + k_3 [O_2]}$$

An sich ist es nicht ausgeschlossen, daß eine Geschwindigkeitsgleichung mit Wurzeln gefunden werden könnte, die sich auf das vorliegende Versuchszahlenmaterial anwenden ließe, wiewohl das äußerst unwahrscheinlich ist. Die obigen Gleichungen tun es sicher nicht: sie verlangen eine direkte Proportionalität mit $J_0^{1/2}$ und eine umgekehrte mit $[O_2]^{1/2}$, was aller Erfahrung widerspricht. Es muß also daran festgehalten werden, daß die Ablehnung der Göhringschen Sauerstoffreaktionen die Atomkettentheorie der Chlorknallgasreaktion als Ganzes betrifft[1]).

Einen weiteren Einwand gegen die Atomformulierung liefert die Einflußlosigkeit der Chlorwasserstoffkonzentration. Aus Analogie mit der bei der Bromwasserstoffbildung eintretenden Hemmungsreaktion

1) $H + HBr = H_2 + Br$

wäre auch die Reaktion

2) $H + HCl = H_2 + Cl$

zu erwarten. Ihr Nichteintreten läßt darauf schließen, daß bei der Chlorknallgasvereinigung keine Wasserstoffatome auftreten, weder im Lichte noch im Dunkeln.

Die Frage nach der Häufigkeit der Reaktion 2) an sich könnte entschieden werden, wenn man den Einfluß des Chlorwasserstoffs auf die

[1]) Dasselbe gilt von der Phosgenbildung im Lichte (Literatur siehe S. 44): bei niedriger (Zimmer-) Temperatur verläuft diese Reaktion nach einem Gesetz mit ganzzahligen Exponenten und wird durch Sauerstoff gehemmt. Bei mittlerer Temperatur fällt die Hemmung fort; hier ist auch ein Verbrauch des Sauerstoffs unter CO_2-Bildung am ehesten zu erwarten. Ist das der Grund für den Fortfall der Hemmung, dann müßten, falls diese Reaktion über freie Atome verläuft, nunmehr gebrochene Exponenten zum Vorschein kommen. Die Reaktion verläuft jedoch, im Gegensatz hierzu, nach wie vor nach einem Gesetz mit ganzzahligen Potenzen, und zwar in diesem Temperaturgebiete nach $\frac{dx}{dt} = k \cdot J_0 [Cl_2]^2 \cdot [CO]$ (privat mitgeteilte Versuche von E. Heisenberg). Daher kann der Vorgang keine Atomreaktion sein.

Digitized by Google

Bromwasserstoffbildung, bei der ja gewiß H-Atome entstehen, untersuchte. Wird Hemmung festgestellt, dann wird erwiesen, daß bei der Chlorknallgasvereinigung keine Wasserstoffatome zugegen sein können. Bei negativem Ausfall kann hingegen geschlossen werden, daß Reaktion 2) an sich selten ist; die Frage nach der Anwesenheit von H-Atomen in reagierendem Chlorknallgas könnte auf diesem Wege nicht entschieden werden.

Das Ergebnis der bisherigen Ausführungen kann dahin zusammengefaßt werden, daß die Chlorknallgasreaktion — im Lichte und im Dunkeln — nicht als Atomreaktion anzusehen ist.

Auf die Atomkette soll an späterer Stelle, im Zusammenhang mit der Arbeit von Coehn und Jung (13), durch die diese Hypothese dennoch eine wichtige Stütze zu bekommen scheint, nochmals eingegangen werden. Hier mögen noch einige Folgerungen der Nernst-Göhringschen Annahmen angeführt werden:

1) In reinem Chlor — im Dunkeln — ist die Konzentration der Chloratome gegeben durch $[Cl] = K[Cl_2]^{1/2}$, wobei $K = k_1/k_2$ und:

$$k_1 : Cl_2 \longrightarrow 2\,Cl$$
$$k_2 : 2\,Cl \longrightarrow Cl_2$$

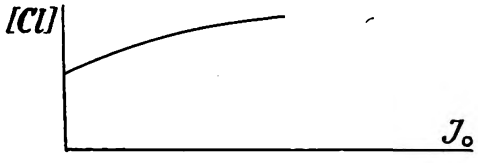
Bei Belichtung träte noch die Reaktion hinzu:

$$0)\ Cl_2 + h\nu = 2\,Cl$$

also würde

$$[Cl] = [Cl_2]^{1/2} \sqrt{\frac{k_1 + k_0 J_0}{k_2}}$$

es ist $[Cl]_{Licht} > [Cl]_{Dunkel}$ und $K_{Licht} > K_{Dunkel}$. Im Lichte würde sich also nicht das thermodynamische (aus dem Nernstschen Satze folgende) Gleichgewicht einstellen; die stationäre Konzentration der Chloratome entspräche einem „falschen Gleichgewicht". Die Abhängigkeit der [Cl] von J_0 hätte etwa die Gestalt:



2) In sauerstoffhaltigem Chlor würden sich im Dunkeln folgende Vorgänge abspielen:

$$1)\ Cl_2 = 2\,Cl$$
$$2)\ 2\,Cl = Cl_2$$
$$3)\ Cl + O_2 = ClO_2$$
$$4)\ Cl + ClO_2 = Cl_2 + O_2$$

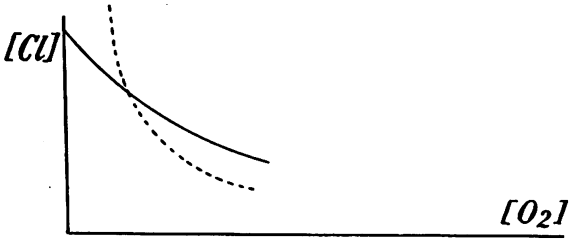
$$[Cl] = \frac{\sqrt{k_3^2[O_2]^2 + 4\,k_1 k_2 [Cl_2]} - k_3[O_2]}{2\,k_2}$$

Digitized by Google

Es läßt sich leicht beweisen, daß

$$[Cl]_{\text{sauerstoffhaltig}} < [Cl]_{\text{rein}}$$

Sauerstoff drückt demnach die [Cl] herab, es stellt sich ein falsches Gleichgewicht ein, dessen Abhängigkeit von $[O_2]$ etwa wiedergegeben wird durch die ausgezogene Kurve



Wenn man, mit Göhring, die Reaktion 2) gegenüber 3) außer acht läßt, dann ergibt sich

$$[Cl] = \frac{2\,k_1}{k_3} \cdot \frac{[Cl_2]}{[O_2]}$$

Die Funktion wäre dann durch die gestrichelte gleichseitige Hyperbel wiedergegeben. Im Gebiete niedrigerer $[O_2]$ muß, wie man sieht, die Göhringsche Annäherung vollkommen versagen.

3) Die Chloratomkonzentration im belichteten, sauerstoffhaltigen Chlor würde dann von beiden Faktoren in entgegengesetztem Sinne beeinflußt werden. Sie befolgt das Gesetz:

$$[Cl] = \frac{\sqrt{k_3^2[O_2]^2 + 4\,k_2(k_1 + k_0\,J_0)[Cl_2]} - k_3[O_2]}{2\,k_2}$$

c) HCl′-Kette

1916 modifizierte Bodenstein (3) seine ursprüngliche Annahme, indem er die Chlorknallgasreaktion im Lichte folgendermaßen formulierte:

$$2)\ Cl_2 + h\nu + H_2 = 2\,HCl'$$
$$3)\ HCl' = HCl$$
$$4)\ HCl' + O_2 = HCl + O_2'$$
$$5)\ HCl' + Cl_2 = HCl + Cl_2'$$
$$7)\ Cl_2' = Cl_2$$
$$8)\ Cl_2' + H_2 = 2\,HCl'$$

Die Rolle des Elektrons übernimmt hier das unmittelbar aus dem Zusammenstoß 8) sowie aus dem Absorptionsvorgang 2) hervorgehende energiereiche HCl′-Teilchen, welches nach Reaktion 5) Chlormolekeln aktivieren kann: die so entstehenden energiereichen Cl_2' entsprechen den $\overline{Cl_2}$ im Elektronkettenschema. Durch HCl′ wird also die Kette aufrechterhalten. Sie findet ein Ende entweder durch nutzloses Abklingen nach 3) und 7) oder durch Sauerstoffhemmung nach 4). Bezüglich des weiteren Schicksals

Digitized by Google

des aktivierten Sauerstoffs gilt das im Zusammenhange mit der Elektrontheorie Gesagte (S. 27); seine Konzentration bleibt in bezug auf Hemmungswirkung konstant.

Die Durchrechnung führt zu:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 k_5 J_0 [Cl_2]^2}{k_3 + k_4 [O_2]}$$

Dabei ist aber für $+\frac{d[HCl']}{dt}$ aus Gleichung 2) gesetzt worden $= k_2 J_0 [Cl_2]$, unabhängig vom Wasserstoff, was nur bei hinreichend hohen $[H_2]$ zutreffen kann. In diesem Sinne ist auch $k_7[Cl_2']$ gegenüber $k_8[Cl_2'][H_2]$ vernachlässigt worden, was auf eine Streichung der Reaktion 7) hinauskommt. Im Nenner der abgeleiteten Gleichung fällt k_3 gegenüber $k_4[O_2]$ nicht ins Gewicht. Für $[O_2] = 0$ ergibt sich daraus

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 k_5 J_0}{k_3} [Cl_2]^2$$

also endlich, aber immer noch nach dem $[Cl_2]^2$-Gesetze verlaufend, im Gegensatz zu der Folgerung aus dem als richtig angenommenen Gesetz.

Die Gleichung, die unter der Voraussetzung einer hinreichend großen Wasserstoffkonzentration abgeleitet worden ist, gibt nur das spezielle Gesetz von Bodenstein und Dux wieder, das für $[H_2] > \frac{1}{4}[Cl_2]$.] Die allgemeine Formel konnte bei dieser Auswahl von Teilreaktionen nicht hergeleitet werden. Wird nämlich das Schema für niedrigere $[H_2]$ durchgerechnet, dann bekommt man

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 k_5 k_8 J_0 [Cl_2]^2 [H_2]^2}{\{k_7 + k_8 [H_2]\}\{k_3 + k_4 [O_2]\} + k_5 k_7 [Cl_2]}$$

was mit der Erfahrung unvereinbar ist.

In dieser Form ist also das Schema unbefriedigend. Es genügt jedoch eine geringfügige Modifikation, um es für die Ableitung des allgemeinen empirischen Gesetzes brauchbar zu machen. Zumindest sind aber einzelne darin enthaltene Vorstellungen geeignet, als Bausteine für eine befriedigendere Formulierung des Reaktionsmechanismus zu dienen.

Die physikalische Bedeutung der HCl'-Gebilde ist leicht einzusehen: es sind dies die Primärteilchen, die die freigemachte Bildungsenergie noch nicht abgegeben haben und deren primäres Entstehen überall da angenommen werden muß, wo Molekülbildung durch Zusammenstoß ungeladener Teilchen zustandekommt[1]). Das Operieren mit diesem Gebilde

[1]) Haber u. Zisch, Z. f. Phys. **9**, 302 (1922).

Die Reaktion 5) $HCl' + Cl_2 = HCl + Cl_2'$, also die Anregung der Chlormolekel durch Zusammenstoß mit dem Primärteilchen, findet ein Analogon in der von diesen Autoren experimentell festgestellten Anregung der Na-Atome durch die bei der Natrium-Chlor-Vereinigung entstehenden Primärchlornatriumteilchen.

Digitized by Google

als dem die Kette fortführenden Faktor ist also wohlbegründet. Dieses Primärteilchen kann ebensogut H_2Cl_2' geschrieben werden, wie es Chapman (10) vorgezogen hat. An der kinetischen Ableitung ändert das nichts.

Die Formulierung des primären Lichtvorganges kann entweder im Sinne der Anschauungen von Weigert (21) als „innerer lichtelektrischer Effekt" zwischen Cl_2 und H_2 aufgefaßt werden: $Cl_2 + h\nu + H_2 = \overset{+}{H_2}\overline{Cl_2}$; $\overset{+}{H_2}\overline{Cl_2} = 2\,HCl'$. Diese Frage gehört in den folgenden Abschnitt. Oder es kann diese Gleichung (2) als Zusammenfassung der beiden Reaktionen

$$1)\ Cl_2 + h\nu = Cl_2'$$
$$8)\ Cl_2' + H_2 = 2\,HCl'$$

betrachtet werden. Die Durchrechnung ergibt dann

$$\text{I.}\quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_8 J_0 [H_2][Cl_2]\{k_3 + k_4[O_2]\} + k_1 k_5 k_8 J_0 [H_2][Cl_2]^2}{\{k_7 + k_8[H_2]\}\{k_3 + k_4[O_2]\} + k_5 k_7 [Cl_2]}$$

Nach dem Verfahren von Bodenstein kann in dieser Gleichung zunächst k_7 gegenüber $k_8[H_2]$ vernachlässigt werden. Ist ferner im allgemeinen $k_7 \neq 0$, dann verschwindet auch $k_5 k_7 [Cl_2]$ und es wird

$$\frac{dx}{dt} = k_1 J_0 [Cl_2] + \frac{k_1 k_5 J_0 [Cl_2]^2}{k_3 + k_4[O_2]}$$

Letzterer Ausdruck ist formell von dem von Bodenstein verschieden, praktisch geht er jedoch in diesen über, da ja das erste Glied, welches die Geschwindigkeit der primären Reaktion darstellt, etwa 10^5mal kleiner ist als das zweite. Die formelle Verschiedenheit hat ihren Grund im Ersatz der Reaktion 2) durch 1).

Die Gleichung I läßt sich jedoch auch auf andere Weise umformen, wodurch die für alle Konzentrationen gültige allgemeine Formel sich ergibt. Kann nämlich k_7 gegenüber $k_8[H_2]$ vernachlässigt werden, und zwar auch schon bei niedrigen $[H_2]$, und ist ferner $k_3 = 0$ — beides kann sehr wohl angenommen werden —, dann wird

$$\text{II.}\quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_8 J_0 [H_2][Cl_2]\{k_4[O_2] + k_5[Cl_2]\}}{k_4 k_8 [H_2][O_2] + k_5 k_7 [Cl_2]}$$

Ist nun $k_5[Cl_2] >> k_4[O_2]$ und k_7 nicht allzu klein, so daß die Konstante im zweiten Summanden des Nenners, die das Produkt aus der kleinen Größe k_7 und der recht großen k_5 enthält, nicht unter allen Umständen verschwindend klein ist, dann erhält man

$$\text{III.}\quad \frac{dx}{dt} = \frac{k J_0 [H_2][Cl_2]^2}{k'[H_2][O_2] + k''[Cl_2]}$$

worin $k = k_1 k_8$; $k' = k_4 k_8$; $k'' = k_5 k_7$. Das ist aber das als richtig anerkannte Gesetz der Chlorknallgasreaktion im Lichte.

Digitized by Google

Die Gewinnung dieser allgemeinen Formel ist dadurch ermöglicht worden, daß dem HCl′-Schema von Bodenstein die Form gegeben wurde:

$$1)\ Cl_2 + h\nu = Cl_2'$$
$$4)\ HCl' + O_2 = HCl + O_2$$
$$5)\ HCl' + Cl_2 = HCl + Cl_2'$$
$$7)\ Cl_2' = Cl_2$$
$$8)\ Cl_2' + H_2 = 2\,HCl'$$

Folgt auf 1) Reaktion 8), dann ist die Kette in Gang gesetzt. Es kann aber nach 1) der Vorgang 7) eintreten, mit anderen Worten: die primäre Reaktion unterschreitet im allgemeinen das Äquivalentgesetz (und zwar hinsichtlich der chemischen Ausbeute), wenn nicht $[H_2]$ hinreichend groß ist; in letzterem Falle verschwindet im Nenner von III. das zweite Glied, das Äquivalentgesetz wird primär erfüllt, die Reaktionsgeschwindigkeit von $[H_2]$ unabhängig.

Das Schema zeichnet sich durch seine Einfachheit aus. Seine charakteristischen Merkmale sind:

1. Das Primärteilchen HCl′ führt die Kette fort.

2. Das durch Zusammenstoß mit HCl′ aktivierte Cl_2' ist identisch mit dem durch Lichtabsorption entstehenden energiereichen Chlormolekül.

3. Dasselbe Cl_2' reagiert auch mit H_2 unter Bildung von HCl′. Falls es nicht innerhalb seiner Lebensdauer mit H_2 erfolgreich zusammenstößt, klingt es für sich ab (7). HCl′ tut es nicht ($k_3 = 0$).

4. Die Sauerstoffhemmung erfolgt durch Reaktion mit HCl′.

An dieser Stelle sei angeführt, was bereits von Bodenstein (2) im Zusammenhange mit seiner Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten erkannt und begründet worden ist, daß nämlich die Phosgenbildung im Lichte[1]) prinzipiell nach demselben Gesetze wie die Chlorknallgasreaktion verläuft. Der Unterschied ist nur quantitativ und besteht in der relativen Größe der Einzelgeschwindigkeitskonstanten. Hier gilt nicht mehr $k_7 \ll k_8[CO]$, d. h. „die Ausnutzung der Cl_2'-Teilchen ist nicht mehr so günstig wie im Falle der Chlorknallgasreaktion". Ferner kann $k_5[Cl_2] \gg k_4[O_2]$ nur bei Gegenwart von wenig Sauerstoff gesetzt werden. Nur in diesem Falle gilt statt Gleichung II. das Gesetz III. In letzterem hat das zweite Glied $k_5 k_7 [Cl_2]$ das Übergewicht, so daß die Formel die Gestalt annimmt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_8}{k_5 k_7} J_0 [CO][Cl_2]$$

Das ist die empirische Gleichung von Meyer Wildermann. Beim

[1]) Meyer Wildermann, Phil. Trans. **199** A, 337 (1902); Z. phys. Ch. **42**, 257 (1903). — Chapman u. Gee, Journ. Chem. Soc. **99**, 1726 (1911). — Weigert, Ann. d. Phys. IV, **24**, 155, 243 (1907).

Digitized by Google

Chlorknallgas tritt dasselbe erst bei sehr niedrigen $[O_2]$ bzw. bei sehr niedrigen $[H_2]$ ein (Chapman, 10).

Im allgemeinen ergibt Gleichung I., wenn darin $k_3 = 0$ gesetzt wird:

$$\text{IV.}\quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_4 k_8 J_0 [CO][Cl_2][O_2]}{\{k_7 + k_8[CO]\} k_4[O_2] + k_5 k_7 [Cl_2]} + \\ + \frac{k_1 k_5 k_8 J_0 [CO][Cl_2]^2}{\{k_7 + k_8[CO]\} k_4[O_2] + k_5 k_7 [Cl_2]}$$

Im Falle der Phosgenbildung kann das Glied $k_5 k_7 [Cl_2]$ erst bei sehr hohen Sauerstoffdrucken vernachlässigt werden, woraus sich ergibt:

$$\text{V.}\quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_8 J_0 [CO][Cl_2]}{k_7 + k_8[CO]} + \frac{k_1 k_5 k_8 J_0 [CO][Cl_2]^2}{\{k_7 + k_8[CO]\} k_4[O_2]}$$

In diesem Falle — bei hoher $[O_2]$ — ist aber das zweite Glied sehr klein, auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat hauptsächlich das erste Einfluß: die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei hinreichend hohen Sauerstoffdrucken von der Menge des letzteren praktisch unabhängig (Chapman und Gee l. c.). Beim Chlorknallgas bekommt in diesem Falle die Gleichung die Gestalt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{k_4} J_0 \frac{[Cl_2]^2}{[O_2]}$$

In Gleichung IV. kann nämlich erstens $k_7 << k_8[H_2]$ gesetzt werden, ferner ist das erste Glied gegenüber dem zweiten unter allen Umständen zu vernachlässigen, weil hier auch noch bei hohen $[O_2]$ die Beziehung

$$k_5[Cl_2] >> k_4[O_2]$$

gültig bleibt. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß hier die Ausnutzung der Strahlung viel günstiger ist. Die höhere Quantenausbeute — 10^5 gegenüber 10^3 — steht damit im Einklang.

Das von Chapman (10) 1923 aufgestellte Reaktionsschema hat mit dem obigen die Punkte 1., 2. und 3. gemein. Der Unterschied besteht in der Formulierung der Sauerstoffhemmung, also in Punkt 4. Die Reaktionsfolge ist hier:

1) $Cl_2 + h\nu = Cl_2'$
2) $Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2'$
3) $O_2' + Cl_2 = O_2 + Cl_2'$
4) $Cl_2' = Cl_2$
5) $O_2' + 2\,H_2 = 2\,H_2O$
6) $Cl_2' + H_2 = H_2Cl_2'$
7) $H_2Cl_2' + Cl_2 = 2\,HCl + Cl_2'$

$$+\frac{d[2\,HCl]}{dt} = \frac{k_1 k_6 J_0 [H_2][Cl_2]\{k_3[Cl_2 + k_5[H_2]^2\}}{k_2 k_5 [H_2]^2 [O_2] + k_4\{k_3[Cl_2] + k_5[H_2]^2\}}$$

Indem hier $k_5[H_2]^2$ gegenüber $k_3[Cl_2]$ vernachlässigt wird — vorausgesetzt wird, daß k_5 sehr klein ist —, wird

Digitized by Google

$$+\frac{d[2\,HCl]}{dt}=\frac{k_1\,k_3\,k_6\,J_0[Cl_2]^2[H_2]}{k_2\,k_5[H_2]^2[O_2]+k_3\,k_4[Cl_2]}$$

Diese Gleichung ist bekanntlich nie verifiziert worden, auch nicht in ihren Grenzfolgerungen. Chapman selbst findet ja empirisch im Nenner $[H_2]^{1,6}$, nie aber $[H_2]^2$. Das Schema ist also in dieser Form nicht geeignet, die wirklichen Verhältnisse wiederzugeben. Nichtsdestoweniger verdienen einzelne Teilannahmen Beachtung.

Die Besonderheit der Vorstellung liegt in der Formulierung der Rolle des Sauerstoffs. Im Gegensatz zu dem Bodensteinschen Ansatz reagiert O_2 nicht mit H_2Cl_2', sondern mit Cl_2'.

Letztere Formulierung ist entschieden vorteilhafter als erstere. Denn dadurch wird die hemmende Wirkung, welche Sauerstoff in verschiedenen Chlor- (allgemein Halogen-) reaktionen ausübt, auf eine gemeinsame Reaktion zurückgeführt:

$$Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2';\ O_2' \longrightarrow O_2.$$

Die Bedeutung, die Cl_2' im nächsten Abschnitt gegeben werden wird, läßt diese Reaktion sehr annehmbar erscheinen. Es soll auch bald gezeigt werden, daß dieselbe Formulierung — formell — auch auf den Dunkelvorgang anwendbar ist. Die Reaktion $HCl' + O_2 = HCl + O_2$ ist es hingegen nicht.

Die Hemmung durch „deduzierende" Substanzen würde danach auf der analogen Reaktion beruhen — Aktivierung dieser Stoffe durch Zusammenstoß mit Cl_2'. Nach der HCl'-Formulierung der Sauerstoffhemmung könnte aber diese Aktivierung erst im reagierenden Chlorknallgas erfolgen, nicht schon im belichteten Chlor. Die Zerstörung — die „Induktion" — könnte dann auch als selbsttätiger Zerfall, ohne Mitwirkung des Wasserstoffs, gedeutet werden: sie kann aber erst im Gasgemisch erfolgen, weil sie die Aktivierung durch die bei der Hauptreaktion entstehenden HCl'-Teilchen zur Voraussetzung hat: ein Beispiel für eine gekoppelte Reaktion. Nach der hier geschilderten (Cl_2'-) Auffassung ist aber der Verbrauch der hemmenden Stoffe auf eine Reaktion mit Wasserstoff — also eine chlorsensibilisierte Reduktion — zurückzuführen, nach dem Schema der Gleichung 5), wobei jedoch im Falle der deduzierenden Stoffe die Geschwindigkeitskonstante unvergleichlich viel größer ist.

Der Unterschied gegenüber Sauerstoff ist also nur ein quantitativer und das wird in dem Reaktionsmechanismus von Chapman auch zum Ausdruck gebracht. Der Sauerstoff wird hier, wenn auch nur in ganz geringem Maße, unter Wasserbildung verbraucht: dieser minimale Verbrauch steht mit den vorliegenden Erfahrungen wohl im Einklang (siehe S. 20f.). In dem hier angeführten Schema ist die Wasserbildung Bedingung für das Vorhandensein der Sauerstoffhemmung überhaupt. Wird in der Geschwindigkeitsgleichung $k_5 = 0$ gesetzt, dann wird

Digitized by Google

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_6 J_0}{k_4} [H_2][Cl_2]$$

also das Massenwirkungsgesetz, unabhängig von $[O_2]$, was auch direkte Durchrechnung von 1—2—3—4—6—7 ergibt. Das $\frac{1}{[O_2]}$-Gesetz wäre danach nur dadurch ermöglicht, daß Sauerstoff teilweise verbraucht wird. Der Grund dieser zunächst paradox erscheinenden Folgerung liegt in der Annahme der Reversibilität $Cl_2' + O_2 \rightleftarrows Cl_2 + O_2'$. Denn läßt man die Umkehrungsreaktion 3) nicht gelten, dann erhält man

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_6 J_0 [H_2][Cl_2]}{k_4 + k_2[O_2]}$$

unabhängig von k_5, also auch wenn $k_5 = 0$. Tritt aber die Reaktion 3) ein, dann gäbe es keine Sauerstoffhemmung, wenn die O_2' nicht nach 5) irreversibel verbraucht werden würden.

Die Reaktion 5) bedingt ferner eine geringe Verschiedenheit von

$$+\frac{d[2\,HCl]}{dt} \text{ und } -\frac{d[H_2]}{dt}$$

und zwar um das Glied

$$k_5[O_2'][H_2]^2 = \frac{k_2 k_5 [H_2]^2[O_2] \cdot k_1 J_0 [Cl_2] \{k_3[Cl_2] + k_5[H_2]^2\}}{\{k_3[Cl_2] + k_5[H_2]^2\}\{k_2 k_5 [H_2]^2[O_2] + k_4(k_3[Cl_2] + k_5[H_2]^2)\}}$$

$$\text{vereinfacht} = \frac{k_1 k_2 k_5 J_0 [H_2]^2[O_2]}{k_2 k_5 [H_2]^2[O_2] + k_3 k_4 [Cl_2]}$$

Der Unterschied ist, infolge der Kleinheit von k_5, minimal. Die obige Gleichung stellt gleichzeitig die Bildungsgeschwindigkeit des Wassers dar, steht also in vollkommenem Widerspruch mit der von Norrish und Rideal empirisch ermittelten Geschwindigkeitsformel (S. 20).

Durch diesen Reaktionsmechanismus werden zwei Beobachtungen von Chapman und Mitarbeitern besonders anschaulich gemacht: der Fortfall der Sauerstoffhemmung bei hinreichend niedrigen $[H_2]$ geht Hand in Hand mit dem Seltenwerden der wasserbildenden Zusammenstöße: ist doch dazu ein Dreierstoß $O_2' + H_2 + H_2$ notwendig; werden aber die O_2' nicht reduziert, dann hemmt Sauerstoff nicht mehr. Die Hemmung käme danach tatsächlich durch „Zusammenwirken" von O_2 und H_2 zustande. Auch die „Hemmung durch Sauerstoff", die Chapman bei hohen $[H_2]$ beobachtet haben will, erklärt sich dadurch, daß dann in erhöhtem Maße die O_2'-Teilchen nach Reaktion 5) — die Wasserbildung — verbraucht, also der die Sauerstoffhemmung umkehrenden Reaktion 3) entzogen werden.

So interessant auch dieses Bild sein mag, so führt es doch zu einer falschen Geschwindigkeitsgleichung, sowohl für die Chlorwasserstoff- als auch für die Wasserbildung. Die Kleinheit von k_5 bringt es ferner mit

Digitized by Google

sich, daß bei mittleren $[H_2]$ der zweite Addend des Nenners (S. 46) noch nicht gegenüber dem ersten vernachlässigt werden darf, was einen schwerwiegenden Widerspruch gegen die Tatsachen bedeutet.

Die bisher besprochenen Reaktionsmechanismen haben, außer der HCl′-Kette, die Vorstellung gemein, daß das bei der Lichtabsorption und durch HCl′-Stoß entstehende Cl_2' identisch ist mit dem mit H_2 in Reaktion tretenden aktiven Chlor. Wird aber die Sauerstoffhemmung in der Form ausgedrückt: $Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2$, und werden die Reaktionen von Chapman 3) und 5) nicht berücksichtigt, dann gelangt man auf Grund des HCl′-Kettenmechanismus nicht zum $[Cl_2]^2$-Gesetz, sondern zum Gesetz der Dunkelreaktion (S. 16, 20). Damit sich das Gesetz der Lichtreaktion ergibt, muß angenommen werden, daß die aktiven Chlorteilchen, die mit Wasserstoff reagieren, verschieden sind von den durch Lichtabsorption und durch HCl′-Stoß entstehenden Cl_2'. Letztere reagieren mit Sauerstoff unter Zerstreuung der Anregungenergie. Erstere dagegen können, falls sie nicht unter HCl′-Bildung mit H_2 reagieren, für sich abklingen. Diese Unterscheidung hebt auch die Schwierigkeit auf, die sich ergibt, wenn man die angeregten Cl_2' direkt abklingen läßt. Denn dies könnte nur unter Ausstrahlung erfolgen. Da nach den bisherigen Erfahrungen an reagierendem Chlorknallgas keine Resonanzstrahlung nach außen abgegeben wird, wenigstens bei den üblichen hohen Drucken nicht, so ist das von Cl_2' beim Abklingen emittierte Lichtquant für die Reaktion nicht verloren: durch wiederholte Absorption und Reemission tritt „innere Resonanz" ein (Weigert, 21); das sekundär entstandene Cl_2' verhält sich genau wie ein eingestrahltes, indem es immer wieder Cl_2' bildet. Der Ansatz $Cl_2' \longrightarrow Cl_2$ ist daher schwer zu begründen. Nutzlose Abklingung, d. h. Verwandlung in Translations- (allgemein mechanische) Energie und deren schließliche Zerbröckelung erfolgt beim Cl_2' nur durch Zusammenstoß. Es ist naheliegend, dabei die intermediäre Entstehung eines energiereichen, „aktiven" Gebildes, das allgemein Cl_2^a bezeichnet werden möge, anzunehmen. Letzteres kann entweder mit Wasserstoff unter Bildung von HCl′ reagieren, oder die Energie (ohne Ausstrahlung) nutzlos zerstreuen.

Das diese Forderungen erfüllende verallgemeinerte Schema der Chlorknallgasreaktion bekommt danach die Form:

1) $Cl_2 + h\nu = Cl_2'$
2) $Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2'$; $O_2' \longrightarrow O_2$
3) $Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + Cl_2^a$
4) $Cl_2^a + H_2 = 2\,HCl'$
5) $Cl_2^a = Cl_2$
6) $HCl' + Cl_2 = HCl + Cl_2'$

Digitized by Google

Hie und da kann wohl auch $Cl_2' \rightarrow Cl_2 + h\nu$ (nach außen) vorkommen, was aber im allgemeinen die Reaktion wenig beeinflussen wird.

Das Schema ergibt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_3 k_4 J_0 [Cl_2]^2 [H_2]}{k_2 [O_2] \{k_5 + k_4 [H_2]\} + k_3 k_5 [Cl_2]}$$

Gegenüber $k_4[H_2]$ ist k_5 stets zu vernachlässigen. Man erhält

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_3 k_4 J_0 [Cl_2]^2 [H_2]}{k_2 k_4 [H_2] [O_2] + k_3 k_5 [Cl_2]}$$

also die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung, die mit den als richtig angenommenen Tatsachen der Lichtreaktion im Einklang steht.

Die Formulierung ist tatsächlich nichts als eine Verallgemeinerung der bisher besprochenen speziellen Reaktionsmechanismen. In der Elektronhypothese war das Cl_2^a als $\overline{Cl}_2$ gedeutet; im Atomkettenschema ist es das Chloratom, in den angeführten Mechanismen von Bodenstein (3) und Chapman (10) ist schließlich Cl_2^a identisch mit Cl_2'[1]). Es ist gezeigt worden, daß jede dieser speziellen Vorstellungen ihre besonderen Schwierigkeiten hat; nach dem heutigen Stande der Frage kann daher nur an der hier gegebenen allgemeinen Formulierung festgehalten werden, ohne daß Cl_2^a physikalisch näher definiert wird. Dieses Schema zeichnet sich vor allen anderen dadurch aus, daß das Geschwindigkeitsgesetz daraus glatt, ohne Häufung von Annahmen über die Konstanten und ohne viele Umformungen abgeleitet werden kann.

Die Ableitung des Gesetzes der Dunkelreaktion auf Grund dieses Schemas ist mit Schwierigkeiten verbunden. Man muß denn annehmen, daß bei höherer Temperatur — im Dunkeln — an Stelle von Cl_2' und Cl_2^a nur ein Gebilde, das Cl_2' genannt sein möge, auftritt. Dieses wäre einerseits von den beiden im Lichte auftretenden energiereichen Teilchen verschieden, anderseits hätte es mit jedem von ihnen bestimmte Eigenschaften gemein; formell ergibt dann die Durchrechnung das Gesetz der Dunkelreaktion, und zwar ohne Vereinfachungen:

$$1)\ Cl_2 = Cl_2'$$
$$2)\ Cl_2' = Cl_2$$
$$3)\ Cl_2' + H_2 = 2\,HCl'$$
$$4)\ HCl' + Cl_2 = HCl + Cl_2'$$
$$5)\ Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_3 [H_2][Cl_2]}{k_2 + k_5 [O_2]} \approx \frac{k_1 k_3}{k_5} \cdot \frac{[H_2][Cl_2]}{[O_2]}$$

[1]) Wobei aber bei Bodenstein die Sauerstoffhemmung an HCl' angreift und bei Chapman eine „Mitwirkung des Wasserstoffs bei der Sauerstoffhemmung" hinzukommt.

Digitized by Google

Die Cl_2'-Teilchen sind hier thermischen Ursprungs; in reinem Chlor ist ihre Menge durch das Energieverteilungsgesetz gegeben. Von den im Lichte auftretenden gleichnamigen Gebilden müßten sie daher verschieden sein. Sie haben jedoch damit die Reaktionen 4) (Bildung durch HCl'-Stoß) und 5) — Sauerstoffhemmung — gemein. Sie unterscheiden sich davon durch die Reaktionen 2) und 3), die sie mit Cl_2^a gemein haben. Ob nicht bei der Dunkelreaktion mit 4) + 2) eine Emission verbunden ist, also eine Anregung der Chlorresonanz durch die HCl-Bildung, analog der bei der NaCl-Bildung beobachteten Na-Resonanz[1]), kann nicht mit aller Sicherheit behauptet werden. Die Frage wird jedoch erst bei $[O_2] = 0$ aktuell, bei Gegenwart von Sauerstoff verschwindet ja k_2 gegenüber $k_5[O_2]$. Jedenfalls ist die Übereinstimmung des abgeleiteten Gesetzes mit der Erfahrung ein Zeichen dafür, daß das Schema formell richtig ist. Eine präzisere atomphysikalische Definierung der Cl_2' im Dunkeln und Begründung des Unterschiedes gegenüber den Trägern der Lichtreaktion kann jedoch nicht angegeben werden.

Der Vollständigkeit halber möge noch angeführt werden, daß bereits Chapman und Whiston (9) mit den Begriffen der „wirksamen" und der „aktiven" Energie operierten; in Symbolen ausgedrückt, entspräche das unseren Cl_2' und Cl_2^a. Ihre Ableitungen können aber, da sie der Tatsache der Kette keine Rechnung tragen, ferner zu unrichtigen Formeln führen, füglich übergangen werden.

Für die Phosgenbildung im Lichte gilt das hier angeführte Schema mit der Beschränkung, daß die von Chapman und Gee (siehe S. 44) festgestellte Unabhängigkeit der Sauerstoffhemmung von $[O_2]$ bei hinreichend hohen Sauerstoffdrucken dadurch nicht erklärt wird. Möglicherweise ist der Grund der Erscheinung einfach darin zu suchen, daß der überschüssige Sauerstoff unter (chlorsensibilisierter) CO_2-Bildung rasch verbraucht wird. Die Dunkelvereinigung verläuft hier nach einem von der Lichtreaktion gänzlich verschiedenen Mechanismus, und zwar wird sie durch freie Chloratome bewirkt, was durch den Bau der Reaktionsgesetze und das verschiedene Verhalten gegenüber Sauerstoff zur Genüge bewiesen wird[2]).

3. Die primäre Lichtwirkung

Die ursprüngliche Bodensteinsche (2) Annahme eines lichtelektrischen Effektes im eigentlichen Sinne, also einer Ionisierung, konnte, abgesehen

[1]) Haber u. Zisch l. c.

[2]) Nach neuesten Untersuchungen verläuft die Phosgenbildung im Lichte bei Zimmertemperatur, entgegen den älteren Beobachtungen, nach einem Gesetz mit halben Potenzen, ist also eine Atomreaktion. Die obigen auf Phosgen bezüglichen Bemerkungen können daher keine Geltung mehr beanspruchen, vgl. S. 54, Fussnote.

Digitized by Google

von der experimentellen Widerlegung, schon aus dem Grunde nicht zutreffen, weil der Quotient aus der Energie eines Quantums sichtbaren Lichtes und der Elementarladung kleiner ist als die Ionisierungsspannung.

Weigert (21) hat auf Grund anderweitiger Erscheinungen, die zur Aufstellung der Begriffe der „Elektronengeber" und „Elektronenfänger" geführt haben, die photochemisch wirksame Lichtabsorption als „inneren lichtelektrischen Effekt gedeutet, als eine Überbrückung zweier absorbierender Molekeln durch ein Elektron: $Cl_2 + h\nu + H_2 = \underbrace{\overline{Cl_2} + \overset{+}{H_2}}$. Die Folgereaktionen wären: $\underbrace{\overline{Cl_2} + \overset{+}{H_2}} = HCl + H + Cl$ und Atomkette nach Nernst. Ein solcher Mechanismus der Lichtabsorption ließe aber sehr wohl eine Verschiedenheit der „photochemischen" von der „optischen" Extinktion erwarten, wie sie Bunsen und Roscoe (5), sowie Mellor zu beobachten glaubten, die sich aber durch die Untersuchung von Burgess und Chapman (6) als nicht vorhanden erwiesen hat.

Gegen die Vorstellung von Nernst (16), wonach die primäre Lichtwirkung auf einer Spaltung des absorbierenden Moleküls in die Atome beruhen sollte, sind von Stern und Volmer (20) vom atomphysikalischen Standpunkte folgende Einwände erhoben worden:

1. Die Chlorknallgasreaktion tritt bereits bei einer Frequenz ein, deren Quantenenergie kleiner ist als die Dissoziationsenergie des Chlors.

2. Beim Jod hat sich der Nachweis erbringen lassen, daß selbst bei Absorption eines stärkeren Lichtquantums als der Dissoziationsenergie entspricht, keine Spaltung in Atome eintritt[1]).

3. Von vielen Gasen ist erwiesen, daß sie gerade in den Wellenlängen, deren Quantenenergie der Dissoziationswärme ihrer Molekeln gleich ist, nicht oder zumindest nicht ausgesprochen absorbieren.

Der erste Einwand ist inzwischen hinfällig geworden, nachdem neuerdings für die Dissoziationswärme des Chlors ein wesentlich niedrigerer Wert als der bisher angenommene gefunden worden ist[2]). Die gute Übereinstimmung der Grenzwellenlänge mit diesem neuen Wert der Dissoziationswärme ist sogar eine wesentliche Stütze der Annahme einer, wenn auch nicht primären, so doch sekundären Molekülspaltung in Atome, mithin der Nernstschen Atomkettenformulierung, geworden[3]). Die Einwände 2) und 3) bleiben hingegen zu Recht bestehen. Daß die primäre Lichtwirkung nicht in einer Spaltung in Atome bestehen kann, ist schon von Nernst[4]) erkannt worden. Es wäre nämlich in diesem Falle bei der Vereinigung der

[1]) Stern u. Volmer, Phys. Ztschr. **20**, 183 (1919).
[2]) Siehe S. 29 Anm. 2.
[3]) Coehn u. Jung (13).
[4]) Angeführt bei Warburg, Z. El. Ch. **26**, 57 (1920).

Digitized by Google

Atome zu Molekülen, also in statu nascendi, Emission derselben Frequenz zu erwarten, die die Spaltung in Atome herbeiführt. Solche Strahlung ist aber bisher nie beobachtet worden.

Die Frage nach dem Wesen der primären Lichtwirkung läßt sich auf Grund der Bohrschen Atomphysik nur dahin beantworten, daß das absorbierende Chlormolekül angeregt, also in einen Bohrschen Zustand versetzt wird. Das angeregte Molekül ist dann zu weiteren chemischen Umsetzungen befähigt.

Es ist aber (auch schon bei den primären Reaktionen) wohl zulässig, daß durch Zusammenstoß eines angeregten Moleküls mit einem unangeregten freie Atome entstehen, falls die Anregungsenergie dazu ausreicht. Die Jodwasserstoffzersetzung im Lichte[1]) kann danach so vor sich gehen:

$$HJ + h\nu = HJ'$$
$$HJ' + HJ = HJ + H + J$$
$$H + H = H_2 \text{ oder } H + HJ = H_2 + J$$
$$\text{und } J + J = J_2$$
$$\frac{dx}{dt} = k \cdot J_0[HJ]$$

Dagegen kann die Ammoniakzersetzung, da die Anregungsenergie zur Spaltung in die Atome nicht ausreicht, sich nur so vollziehen:

$$NH_3 + h\nu = NH_3'$$
$$NH_3' + NH_3 = N_2 + 3\,H_2, \text{ daneben } NH_3' + NH_3 = 2\,NH_3$$

Dem entspricht der Befund, daß im ersten Falle das Äquivalentgesetz erfüllt, im zweiten unterschritten wird[2]).

Auf die Chlorknallgasreaktion angewandt heißt das, daß von diesem Gesichtspunkte aus auf den Primäreffekt $Cl_2 + h\nu = Cl_2'$ sehr wohl eine Spaltung in Atome nach $Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + 2\,Cl$ folgen kann. Diese Formulierung wird, wie erwähnt, von Coehn und Jung (12, 13) angenommen. Die entstehenden Atome sollen im Sinne des Nernstschen Mechanismus die Kette weiterführen. Diese Vorstellung soll, abgesehen von der als bereits erledigt anzusehenden Frage der Atomkette selbst, in einem späteren Abschnitt zur Sprache kommen. Hier soll nur noch darauf hingewiesen werden, daß im Hinblick auf die von Stern und Volmer (20) angeführte Tatsache 2) auch im Falle hinreichender Anregungsenergie (was beim Chlorknallgas zutrifft) eine Spaltung in Atome nicht unbedingt eintreten muß.

Die Beantwortung der Frage nach der Natur der bei Belichtung von Chlorknallgas entstehenden aktiven Gebilde konnte von Versuchen erwartet

[1]) Bodenstein, Z. phys. Ch. **22**, 23 (1897); **61**, 447 (1907).
[2]) Warburg, Z. El. Ch. **27**, 139 (1921).

Digitized by Google

werden, die von Volmer (15) und Bodenstein und Taylor (4) über die Abklingungszeit durch Belichtung aktivierten Chlors angestellt worden sind. Letztere fanden, daß $^1/_{1600}$ Sekunde nach Belichtung bei Hinzutritt von Wasserstoff keine Chlorwasserstoffbildung nachweisbar war. Warburg[1]) erblickte in dem negativen Ausfall des Versuchs den Beweis, daß die aktiven Chlorteilchen keine Atome sein könnten, denn in diesem Falle müßte $^1/_{1600}$ Sekunde nach Erregung die Reaktion noch eintreten. Göhring (14) berechnete dagegen auf Grund seines Reaktionsschemas, daß in sauerstoffhaltigem Chlor die Chloratomkonzentration nach Verlauf dieser Zeit nicht mehr hinreicht, um nachweisbare Mengen HCl zu bilden. Infolge der hohen Unsicherheit der der letzteren Rechnung zugrundegelegten hypothetischen Atom- und Sauerstoffreaktionen, sowie der Werte der Geschwindigkeitskonstanten kann aber die Frage nicht als entschieden gelten.

4. Bedingungen der Sauerstoffhemmung

Die Sauerstoffhemmung ist nach dem Gesagten folgerichtig zu formulieren:

$$Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2'.$$

In Verbindung mit der soeben dargelegten Möglichkeit eines sekundären Zerfalls von Cl_2' in Atome führt diese Formulierung zum Verständnis der Tatsache, daß gewisse Halogenreaktionen durch Sauerstoff gehemmt werden, andere hingegen nicht. Einige Beispiele mögen hier angeführt werden:

Vorgang	Ordnung in bezug auf das Halogen	Sauerstoffhemmung
$H_2 + Cl_2$, Licht	$[Cl_2]^2$ bzw. $[Cl_2]^1$	ja
$H_2 + Cl_2$, Dunkel	$[Cl_2]^1$	ja
$CO + Cl_2$, Licht	$[Cl_2]^2$ bzw. $[Cl_2]^{1}$*)	ja
$CO + Cl_2$, Dunkel	$[Cl_2]^{3/2}$	nein
$COCl_2$-Zerfall, Dunkel	$[Cl_2]^{1/2}$	nein
$H_2 + Br_2$, Licht und Dunkel	$[Br_2]^{1/2}$ bzw. $[Br_2]^{3/2}$	nein
$Br + C_6H_5 \cdot CH_3$, Licht	$[Br_2]^0$ bzw. $[Br_2]^1$	ja
Joddampffluoreszenz	keine Spaltung in Atome	ja

Diejenigen Reaktionen, bei denen Sauerstoff sicher keine hemmende Wirkung hat, weisen sämtlich halbe Potenzen der Halogenkonzentrationen auf, was sich, wie bereits ausgeführt, daraus und nur daraus erklärt, daß diese Vorgänge Atomreaktionen sind. Dagegen sind die

[1]) Z. El. Ch. 27, 139 (1921).

*) Vgl. indessen die Anm. bei der Korrektur S. 54.

Digitized by Google

Exponenten derjenigen Reaktionen, die durch Sauerstoff gehemmt werden, sämtlich ganzzahlig.

Es darf daher wohl versuchsweise das Prinzip ausgesprochen werden: Sauerstoff hat die Fähigkeit, angeregte Halogenmolekeln ihrer Anregungsenergie (unter deren schließlicher Zerstreuung) zu berauben. Sobald die angeregten Molekeln in Atome zerfallen sind und letztere die Träger der Kette werden, hat Sauerstoff keine hemmende Wirkung mehr.

Prinzipiell können auch Atomreaktionen Sauerstoffhemmung aufweisen; dann ist aber stets zu erwarten, daß im Geschwindigkeitsgesetze Quadratwurzeln auftreten. Ferner ist in diesem Falle dem Betrage der Sauerstoffhemmung eine Beschränkung auferlegt, wie sich aus folgender Überlegung ergibt:

Die absorbierende Molekel sei AB und es mögen folgende Vorgänge stattfinden:

$$1)\ AB + h\nu = AB'$$
$$2)\ AB' + AB = AB + A + B \quad \text{und Atomkette bis } A + B = AB,$$
$$3)\ AB' + O_2 = AB + O_2$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung hat dann stets die Form:

$$\frac{dx}{dt} \simeq \frac{1}{\sqrt{k_2[AB] + k_3[O_2]}}$$

Ist nun $k_2 >> k_3$, dann tritt praktisch keine Sauerstoffhemmung auf: $k_3[O_2]$ verschwindet gegenüber dem ersten Glied. Dieser Fall ist bei der Bromwasserstoffbildung realisiert, wo $Br_2' + Br_2 = Br_2 + 2\,Br$ im Vergleich mit $Br_2' + O_2 = Br_2 + O_2$ — welch letzterer Vorgang an sich sehr wohl eintreten kann — praktisch momentan erfolgt. Ist aber k_2 nicht $> k_3$, dann kann Sauerstoff hemmen, indem er das Zustandekommen der Kette — die Bildung der Atome — verhindert. Äußerstenfalls kann aber die Hemmung nur proportional $\sqrt{[O_2]}$ werden; dann würde schon $k_2[AB] = 0$, die Atomreaktion wäre gänzlich unterbunden.

Schwache Sauerstoffhemmung können danach auch Atomreaktionen aufweisen[1]). Sie ist dann stets zu deuten: $AB' + O_2 = AB + O_2$, nicht

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Dieser Fall scheint nach neuesten (demnächst zu veröffentlichenden) Untersuchungen von Bodenstein und Mitarbeitern bei der Phosgenbildung im Lichte bei Zimmertemperatur vorzuliegen. Danach verläuft dieser Vorgang, wie bereits S. 50 Anm. 2. erwähnt, wohl über freie Cl-Atome, und zwar nach dem Gesetze

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k \cdot J_0^{1/2}[Cl_2]^{3/2}[CO]}{\sqrt{k'[CO] + k''}},$$

welches von Bodenstein aus dem Schema: 1. $Cl_2 + h\nu = Cl_2'$; 2. $Cl_2' + CO = Cl_2 + CO'$; 3. $Cl_2' = 2\,Cl$; 4. $Cl + Cl_2 = Cl_3$; 5. $Cl_3 + CO = COCl_2 + Cl$; 6. $Cl_3 =$

Digitized by Google

aber $A + O_2 = AO_2$ oder $B + O_2 = BO_2$. Nie kann jedoch Sauerstoff die Atomreaktion stark, d. h. nach einem $\frac{1}{[O_2]}$-Gesetz, hemmend beeinflussen. Reaktionen, die von Sauerstoff stark gehemmt werden, können keine Atomreaktionen sein.

Die Chlorknallgasreaktion ist also keine Atomreaktion, weder im Lichte noch im Dunkeln.

Eine Folgerung der hier angenommenen Formulierung der Sauerstoffhemmung möge an dieser Stelle eingeschoben werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 3) $Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2$ wird naturgemäß von der Größe der Anregungsenergie, also von der Frequenz abhängen. Und zwar muß nach Stern und Volmer (20) mit wachsendem ν die Konstante abnehmen, d. h. je stärker die Anregung, um so geringer die Wahrscheinlichkeit, daß beim Zusammenstoß mit Sauerstoff die Anregungsenergie bis zur Reaktionsunfähigkeit der Chlormolekel zerstreut wird. Ist diese Überlegung richtig, dann müßte, falls die Chlorknallgasreaktion über Atome verlaufen sollte, mit steigender Frequenz ein Gesetz mit ganzzahligen Exponenten der Chlorkonzentration immer mehr versagen. Die Formel z. B. (S. 39):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2\, k_4\, J_0^{1/2} \sqrt{k_1 k_2 / k_6}\, [H_2][Cl_2]}{\sqrt{k_2 [Cl_2] + k_3 [O_2]}}$$

kann bei großem $k_3[O_2]$ praktisch in

$$k \frac{[H_2][Cl_2]}{[O_2]^{1/2}}$$

übergehen, bei kleiner k_3 (also bei kurzen Wellen) kommt jedoch das Gesetz der Form $k[H_2][Cl_2]^{1/2}$ immer näher. Es ergäbe sich dadurch ein Weg, die Richtigkeit der Atomkettenformulierung für eine untersuchte Reaktion zu prüfen, ohne daß hierzu die experimentell schwer erreichbare extreme Sauerstofffreiheit erforderlich wäre.

$Cl_2 + Cl$; 7. $Cl + Cl = Cl_2$ — abgeleitet wird. Die Sauerstoffhemmung dieser Reaktion läßt sich nun recht gut durch die Funktion

$$\frac{1}{\sqrt{m + n[O_2]}}$$

ausdrücken, was mit den obigen Ausführungen im Einklang steht. Bemerkt sei noch, daß der Verlauf dieser Funktion im Gebiete nicht allzu kleiner $[O_2]$-Werte praktisch wenig verschieden ist von dem Verlaufe der Funktion $A + \frac{B}{[O_2]}$, durch die Chapman und Gee (l. c. S. 44) die Sauerstoffhemmung der Phosgenbildung wiedergeben zu können glaubten.

Digitized by Google

5. Mechanismus der chlorsensibilisierten Wasserbildung

Die von Norrish und Rideal empirisch gefundene Geschwindigkeitsgleichung der Wasserbildung[1])

$$+\frac{d[H_2O]}{dt} = k \cdot J_0 [Cl_2][O_2]$$

leiten die Verfasser aus dem Schema ab:

0) $Cl_2 + h\nu = Cl_2'$
1) $Cl_2' = Cl_2$
2) $Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O^e$
3) $Cl_2' + H_2 = 2\,HCl'$
4) $Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + 2\,Cl$
5) $O^e = O_2$
6) $O^e + H_2 = H_2O$

O^e ist aktiver (energiereicher) Sauerstoff. Darunter kann entweder ein aktiviertes Molekül O_2^e verstanden werden, oder das Atom O. Im ersteren Falle lautet Reaktion 5) $O_2^e = O_2$ und 6) $O_2^e + 2\,H_2 = 2\,H_2O$; im letzteren ist: 2) $Cl_2' + O_2 = Cl_2 + 2\,O$; 5) $O + O = O_2$ und 6) $O + H_2 = H_2O$. Diese Alternative wird für das Ergebnis der Durchrechnung gleichgültig, sobald man, nach dem Verfahren der Verfasser, die Reaktion 5) gegenüber 6) außer acht läßt. In beiden Fällen bekommt man dann

$$+\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{k_0 k_2 J_0 [Cl_2][O_2]}{k_1 + k_2[O_2] + k_3[H_2] + k_4[Cl_2]}$$

Hier glauben die Verfasser im Nenner alle Glieder gegenüber k_1 streichen zu dürfen, wodurch die empirische Gleichung erhalten wird.

Diese Streichung ist aber in diesem Falle sicher unzulässig. Es ist nicht denkbar, daß die Zerstreuung nach 1) so überwiegend wäre: es müßte in diesem Falle kräftige Fluoreszenz auftreten[2]). Zweitens wäre dann die Chlorknallgasreaktion unverständlich: es beruhen ja alle bisher besprochenen Ableitungen des Geschwindigkeitsgesetzes auf der Annahme, daß bei hinreichend großen $[H_2]$ (und um diesen Fall handelt es sich hier) k_1 gegenüber $k_3[H_2]$ zu vernachlässigen sei. Nur bei den allertiefsten Wasserstoffpartialdrucken kann an das Umgekehrte gedacht werden.

An jede Ableitung der Wasserbildungsgeschwindigkeitsformel muß die Forderung gestellt werden, daß aus denselben Annahmen auch das richtige Gesetz der Chlorknallgasreaktion sich ergibt. Eine Veröffentlichung darüber ist von den Verfassern angekündigt; es muß abgewartet werden, auf welche

[1]) Vgl. Teil A 3c.

[2]) Die Verfasser denken an eine Zerstreuung durch langwellige Strahlung. Es wird jedoch weder der Mechanismus dieser Wärmestrahlung theoretisch begründet, noch wird dafür ein experimenteller Beweis erbracht.

Digitized by Google

Weise die Verfasser unter Beibehaltung derselben Annahmen eine Übereinstimmung mit der Kinetik der Chlorknallgasreaktion herstellen werden. Es scheint im Sinne von Norrish und Rideal zu liegen[1]), wenn man die Hemmung der Chlorknallgasvereinigung durch Sauerstoff von der Aktivierung des letzteren getrennt und unabhängig formuliert. Das kommt gerade in dem von Bodenstein (3) benutzten Schema (S. 41, 44) zum Ausdruck. Fügt man hier noch die Reaktionen hinzu:

$$Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2^e$$
$$O_2^e + 2\,H_2 = 2\,H_2O$$

dann kann das Schema zur Ableitung der Wasserbildungsgeschwindigkeitsformel benutzt werden. Die Geschwindigkeit der HCl-Bildung wird durch diese Zusatzreaktionen praktisch nicht beeinflußt, so daß man dabei letztere außer acht lassen darf.

Mit diesem Schema wird die Reaktionsfolge der Verfasser identisch, wenn man die Reaktionen 4) und 5) fortläßt und die Gleichungen hinzufügt:

7) $HCl' + Cl_2 = HCl + Cl_2'$ als „Kettenreaktion",

8) $HCl' + O_2 = HCl + O_2$ als Sauerstoffhemmung, ohne Wasserbildung. Man bekommt dann aus $0 - 1 - 2 - 3 - 6 - 7 - 8$:

$$+\frac{d[2\,HCl]}{dt} = \frac{k_0\,k_3\,J_0[Cl_2]^2[H_2]}{k_3\,k_8[H_2][O_2] + k_1\,k_7[Cl_2]}$$

wie S. 43,

$$\text{und } +\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{k_0\,k_2\,k_7\,J_0[Cl_2]^2[O_2]}{k_3\,k_8[H_2][O_2] + k_1\,k_7[Cl_2]}$$

und zwar unter Zugrundelegung derselben Annahme, die für die Ableitung der Chlorknallgasreaktionsgeschwindigkeit Bedingung ist, nämlich $k_1 < k_3[H_2]$ und $k_7[Cl_2] >> k_8[O_2]$. Würde man in der zweiten Gleichung, auf Grund der von den Verfassern angenommenen Ungleichung $k_1 >> k_3[H_2]$, das erste Glied des Nenners gegenüber dem zweiten vernachlässigen, dann bekäme man die empirische Formel der Wasserbildung. Dieses Verfahren ist aber unstatthaft, denn es führt gleich zu einem Widerspruch mit der HCl-Bildung: es würde

$$+\frac{d[2\,HCl]}{dt} = \frac{k_0\,k_3}{k_1\,k_7}\,J_0[Cl_2][H_2]$$

bei hohen $[O_2]$ und hinreichend großen $[H_2]$, was sicher falsch ist. Die Erfahrung verlangt im Gegenteil, daß in diesem Konzentrationsgebiete das zweite Glied des Nenners gegenüber dem ersten vernachlässigt wird[2]), woraus sich, den Tatsachen entsprechend, ergibt:

$$+\frac{d[2\,HCl]}{dt} = \frac{k_0\,J_0}{k_8}\,\frac{[Cl_2]^2}{[O_2]}$$

[1]) l. c. S. 796, Schlußbemerkung unten.

[2]) Das setzt aber voraus, daß $k_3[H_2] >> k_1$!

Digitized by Google

Für die Wasserbildung bekommt man dann:

$$+\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{k_0 k_2 k_7 J_0}{k_3 k_8} \cdot \frac{[Cl_2]^2}{[H_2]}$$

also verschieden von der empirischen Formel. Die Wasserbildung kann daher nicht durch den hier angegebenen Mechanismus erfolgen.

Der Reaktionsmechanismus von Chapman (10), der die Wasserbildung für die Sauerstoffhemmung überhaupt verantwortlich macht, ergibt (S. 47)

$$+\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{k J_0 [H_2]^2 [O_2]}{k'[H_2]^2[O_2] + k''[Cl_2]} \approx \frac{k}{k'} J_0 !$$

also ein falsches Gesetz. Da in dieser Vorstellung Chlorwasserstoff- und Wasserbildung eng miteinander verknüpft sind, wird dadurch das Reaktionsschema als Ganzes hinfällig.

Unsere „verallgemeinerte" Formulierung (S. 48) kann dadurch modifiziert werden, daß Reaktion 2) $Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2$ zerlegt wird in

$$7)\ Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2^e$$
$$8)\ O_2^e + 2\,H_2 = 2\,H_2O$$
$$9)\ O_2^e = O_2$$

Da sich die Sauerstoffkonzentration nur sehr langsam ändert, im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffbildung, muß Reaktion 9) über 8) weitaus überwiegen; es ist daher $k_9 >> k_8[H_2.]^2$. Man bekommt, wenn $k_5 << k_4[H_2]$:

$$+\frac{d[2\,HCl]}{dt} = \frac{k_1 k_3 k_4 J_0 [Cl_2]^2 [H_2]}{k_4 k_7 [H_2][O_2] + k_3 k_5 [Cl_2]}$$

richtig, und

$$+\frac{d[2\,H_2O]}{dt} = \frac{k_1 k_4 k_7 k_8 J_0 [Cl_2][O_2][H_2]^3}{\{k_4 k_7 [H_2][O_2] + k_3 k_5 [Cl_2]\}\{k_8 [H_2]^2 + k_9\}} \approx$$
$$\approx \frac{k_1 k_8}{k_9} J_0 [Cl_2][H_2]^2 !$$

Man kann die Reaktion 2) auch noch auf andere Weise zerlegen, und zwar in

$$2')\ Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2$$
$$7)\ Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2^e$$

Hinzu kommt $8)\ O_2^e + 2\,H_2 = 2\,H_2O$

Nach dieser Vorstellung vermag Cl_2' auf zweierlei Art mit O_2 zu reagieren. 2') ist die Hauptreaktion; nur 7) bildet „aktiven" Sauerstoff O_2^e — diese Reaktion ist also der Aktivierungsreaktion 3) $Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + Cl_2^e$ vollkommen analog. Der Hemmungsvorgang 2') und der Aktivierungsvorgang 7) sind ihrem Charakter nach grundverschieden; unter anderen dürfte eine Änderung der Wellenlänge die Konstanten k_2' und k_7

Digitized by Google

in entgegengesetztem Sinne beeinflussen. Es ist $k_2' >> k_7$, so daß die vorgenommene Zerlegung die Ableitung des HCl-Bildungsgesetzes praktisch nicht beeinflußt. Auch diese Vorstellung führt jedoch nicht zum Ziele: man bekommt nämlich

$$+\frac{d[2H_2O]}{dt} = \frac{k_1 k_4 k_7 J_0 [Cl_2][O_2][H_2]}{k_2 k_4 [H_2][O_2] + k_3 k_5 [Cl_2]} \approx \frac{k_1 k_7}{k_2} J_0 [Cl_2]$$

Aus denjenigen Annahmen, die zum richtigen Gesetz der Chlorknallgasreaktion führen, hat sich das empirische Gesetz der Wasserbildung nicht ableiten lassen.

Ein Ausweg könnte vielleicht auf folgendem Wege gefunden werden: es soll angenommen werden, daß nicht alle Cl_2' imstande sind, dem Sauerstoff die Fähigkeit zur Wasserbildung zu erteilen, sondern stets nur ein gewisser Bruchteil der angeregten Molekeln. Weitaus die meisten Cl_2' sollen mit Sauerstoff nur nach: $Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2$ reagieren. Hie und da entsteht aber durch Lichtabsorption ein Cl_2'', welches folgende Reaktionsmöglichkeiten habe:

$$\begin{aligned} &1)\ Cl_2 + h\nu = Cl_2'' \\ &2)\ Cl_2'' + O_2 = Cl_2 + O_2^e \\ &3)\ O_2^e + 2H_2 = 2H_2O \\ &4)\ Cl'' = Cl_2 \end{aligned}$$

Cl_2'' bedeutet hier keinen größeren Energiereichtum, sondern eine von Cl_2' qualitativ verschiedene Anregung. Nur wenige, etwa in ausgezeichnetem Quantenzustand befindliche Chlormolekeln bilden durch Lichtabsorption Cl_2'' und nur letztere können O_2^e erzeugen, welches allein zur Wasserbildung befähigt ist; ein O_2, welches mit Cl_2' einen Zusammenstoß erleidet, ist es nicht. Die — im Vergleich mit Cl_2' spärlichen — Cl_2'' klingen nach 4) sehr schnell ab, wobei das ausgestrahlte Quantum meist von einem anderen Cl_2 unter Bildung von Cl_2' absorbiert wird. An der Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffbildung ändern diese Vorgänge praktisch nichts, gerade infolge der Seltenheit von Cl_2''. Durch diese Formulierung wird also die Wasserbildung von den Vorgängen der Chlorknallgasreaktion unabhängig. Man bekommt

$$+\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{k_1 k_2 J_0 [Cl_2][O_2]}{k_2 [O_2] + k_4}$$

Fügt man die Annahme hinzu: $k_4 >> k_2[O_2]$, die in diesem Rahmen zu keinem Widerspruch führt, dann wird

$$+\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_4} J_0 [Cl_2][O_2]$$

Die im Vergleich mit der Chlorknallgasreaktion äußerst geringe Geschwindigkeit der Wasserbildung liegt nach dieser Vorstellung sowohl an der Klein-

Digitized by Google

heit der Geschwindigkeitskonstante k_2 als auch an der des Absorptionsumrechnungsfaktors k_1. Letzteres bedeutet ja gerade, daß die Cl_2'' nur sehr spärlich gebildet werden. Ferner an der Größe von k_4: das heißt, daß sich Cl_2'' durch besonders kurze Verweilzeit auszeichnet.

Bei niedrigeren $[H_2]$ müßte noch die Reaktion 5) $O_2^* = O_2$ hinzukommen; dann würde

$$+\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 J_0 [Cl_2][O_2][H_2]^2}{k_2 \{k_3[H_2]^2 + k_5\}}$$

Diese Vorstellung ist vorläufig nur als Ausweg angedeutet worden. Weitere Versuche, wie z. B. über den Einfluß der Wellenlänge, könnten vielleicht Anhaltspunkte liefern. Bezüglich der Ableitung von Norrish und Rideal muß daran festgehalten werden, daß diese nur dann als zulässig angesehen werden könnte, wenn die Autoren imstande sind, ihre Annahmen mit den Gesetzen der Chlorknallgasreaktion — im Lichte und im Dunkeln — in Einklang zu bringen.

6. Rolle des Wasserdampfes

Die Frage nach der Rolle des Wasserdampfes betrifft nicht die Chlorknallgasreaktion allein. Es ist vielmehr eine Reihe von Vorgängen bekannt, die bei intensiver Trocknung entweder gänzlich ausbleiben oder stark verlangsamt werden[1]). Bezüglich des hemmenden Einflusses der extremen Trocknung auf die Chlorknallgasvereinigung im Lichte lagen zunächst positive Beobachtungen von Pringsheim[2]), Baker[3]), sowie Mellor und Russell[4]) vor. Von Bodenstein und Dux (1) wurde gezeigt, daß von 0,004 mm Wasserdampfdruck an die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig ist vom Feuchtigkeitsgehalt. Dadurch erschienen die älteren Beobachtungen von Mellor, obwohl sie sich auf einen höheren Grad von Trocknung (P_2O_5) bezogen, wenig glaubwürdig. Erst durch die Untersuchung von Coehn und Tramm (11), die von Coehn und Jung (13) wiederholt wurde, ist das Ausbleiben der Chlorknallgasreaktion im sichtbaren Lichte bei intensiver Trocknung endgültig und einwandfrei festgestellt worden. Die Trocknung geschah bei diesen Versuchen durch mehrmalige Fraktionierung[5]).

---

[1]) Zusammengestellt bei Tramm, Z. phys. Ch. **105**, 356 (1923).

[2]) Wied. Ann. **32**, 384 (1887).

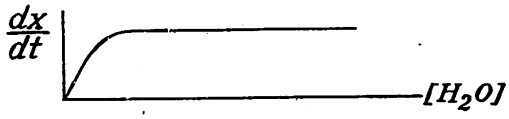
[3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 611 (1894).

[4]) Journ. Chem. Soc. **81**, 1279 (1902).

[5]) Für analoge Untersuchungen an anderen Gassystemen (im Lichte und im Dunkeln) vgl. Coehn u. Tramm, Ber. **56**, I, 455 (1923); **56**, I, 458 (1923); **54**, 1148 (1921).

Digitized by Google

Die Verknüpfung beider Tatsachen ergibt folgenden Verlauf der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $[H_2O]$:



Von etwa 10^{-5} mm Wasserdampf an verläuft die Kurve praktisch horizontal.

Das gilt für die Lichtreaktion. Von der Dunkelreaktion ist nur bekannt, daß die intensiv getrockneten Gase erst bei einer höheren Temperatur reagieren als die feuchten[1]).

Die versuchweise gegebenen Erklärungen dieser Tatsachen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: die einen fassen die Wirkung des Wassers als eine chemische, die anderen als eine physikalische auf. Die ersteren suchen das Eingreifen des Wassers zumeist in der Kette, die letzteren mehr im primären Lichtvorgang.

In die erste Gruppe fällt vor allem die von Stern und Volmer (20) vorgeschlagene Formulierung, wonach das primär gebildete Cl_2' nur mit Wasser reagieren kann nach

$$Cl_2' + H_2O = HCl + HO + Cl.$$

Das Cl reagiert weiter nach dem Schema der Nernstschen Atomkette. Die Zusammenstöße:

$$HO + H_2 = H_2O + H$$

regenerieren das Wasser; in der Summe beider Reaktionen:

$$Cl_2' + H_2 = HCl + H + Cl$$

tritt H_2O nicht mehr auf, woraus sich die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $[H_2O]$ ergibt; die Durchrechnung einiger Reaktionen bestätigt das. So führt z. B. ein Reaktionsschema[2]):

$$\begin{aligned}
0)\ & Cl_2 + h\nu = Cl_2' \\
1)\ & Cl_2' + H_2O = HCl + HO + Cl \\
2)\ & Cl + H_2 = HCl + H \\
3)\ & H + Cl_2 = HCl + Cl \\
4)\ & H + O_2 = HO_2 \\
5)\ & HO + H_2 = H_2O + H
\end{aligned}$$

---

[1]) Mellor u. Russell l. c.

[2]) In diesem Abschnitt werden die von den Autoren angegebenen Atomkettenmechanismen ohne Rücksicht darauf durchgerechnet, daß diese Hypothese in den vorhergehenden Abschnitten von Grund aus abgelehnt worden ist; es handelt sich hier um die Ableitung der Wasserdampffunktion, nicht des Gesetzes der Reaktion als Ganzes.

Digitized by Google

zu

$$\frac{dx}{dt} = 2\,k_0\,J_0[Cl_2] + \frac{4\,k_0\,k_3\,J_0[Cl_2]^2}{k_4[O_2]}$$

unabhängig von $[H_2O]$. Das gilt nur für den Fall hinreichender Feuchtigkeit. Im allgemeinen muß noch eine Zerstreuungsreaktion, etwa

$$Cl_2' + Cl_2 = 2\,Cl_2,$$

hinzukommen. Dann ergibt sich eine Formel, in der bei hinreichend großer $[H_2O]$ diese verschwindet, von der allgemeinen Form

$$\frac{A \cdot [H_2O]}{B + [H_2O]}$$

Während nach dieser Auffassung ohne Wasser die aktiven Träger der Kette, die Atome, gar nicht entstehen können, verlegen Coehn und Jung (12, 13) die Wirkung des Wassers an eine spätere Stelle, nachdem der Zerfall in Atome schon erfolgt ist:

$$\begin{aligned}
&0)\ Cl_2 + h\nu = Cl_2'\\
&1)\ Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + 2\,Cl\\
&2)\ Cl + H_2O = HCl + HO\\
&3)\ HO + H_2 = H_2O + H\\
&4)\ H + Cl_2 = HCl + Cl.
\end{aligned}$$

Das Auftreten von HO und die Reaktion 3) haben beide Formulierungen gemein. Während jedoch Stern und Volmer (20) die ursprüngliche Nernstsche Kette annehmen, schließen Coehn und Jung die Reaktion

$$Cl + H_2 = HCl + H$$

aus. Es ist aber bereits gezeigt worden, daß dieser auf der Wärmetönung beruhende Schluß nicht zwingend ist (S. 29). Mit der intermediären Einführung des Wassers ist thermochemisch nichts gewonnen. Denn ist

$$Cl + H_2 = HCl + H$$

unzulässig, dann gilt das nach dem Gesetz von der Konstanz der Wärmesummen auch von der Reaktionsfolge

$$\begin{aligned}
Cl + H_2O &= HCl + HO\\
HO + H_2 &= H_2O + H\\
\hline
\text{Summe: } Cl + H_2 &= HCl + H.
\end{aligned}$$

Was man durch diese Zerlegung bei der einen Teilreaktion an Wahrscheinlichkeit gewinnt, muß bei der zweiten Reaktion wieder verloren gehen. Irgendwelchen begründeten Vorzug besitzt daher diese Formulierung nicht. Versucht man an Hand dieses Schemas, z. B. unter Hinzufügung der Göhringschen Reaktion: 5) $Cl + O_2 = ClO_2$, das Gesetz inbezug auf $[H_2O]$ abzuleiten, so bekommt man

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2\,k_0\,k_2\,J_0[Cl_2][H_2O]}{k_5[O_2]}.$$

Digitized by Google

Eine Kombination: $0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5$ mit 6) $Cl + Cl = Cl_2$ führt zu

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2 k_2 \sqrt{k_0 k_1 J_0 [Cl_2][H_2O]}}{\{k_6 (k_5 [O_2] + k_1 [Cl_2])\}^{1/2}}$$

Ersetzt man die Göhringsche Sauerstoffreaktion 5) durch 7)

$$7)\ Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2,$$

dann ergibt sich

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2 k_2 \sqrt{k_0 k_1 J_0 / k_6 [Cl_2][H_2O]}}{\{k_7 [O_2] + k_2 [Cl_2]\}^{1/2}}.$$

Man bekommt also durchweg in bezug auf $[H_2O]$ unrichtige Gleichungen. Es ist wohl möglich, durch Häufung von Einzelreaktionen und deren willkürliche Auswahl — wobei auch z. B. HClO als intermediäre Verbindung auftreten kann — Gleichungen zu gewinnen, die nach mehrfachen Umformungen eine mögliche Wiedergabe der Wasserdampffunktion enthalten. So liefert z. B. ein Schema $0 - 1 - 2 - 3 - 4$ mitsamt den beiden Göhringschen Reaktionen: 5) $Cl + O_2 = ClO_2$ und 8) $H + O_2 = HO_2$, eine Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2 k_0 k_2 J_0 [H_2O] \{[Cl_2]^2 (k_3 k_4 [H_2] + k_4 [H_2O]\{ + k_3 k_8 [Cl_2][H_2O]}{k_3 [H_2] \{[O_2](k_2 k_8 [H_2O] + k_4 k_5 [Cl_2]) + k_5 k_8 [O_2]^2\{}$$

Mit gutem Willen kann die Gleichung schließlich auf die Form gebracht werden

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k J_0 [Cl_2]^2 [H_2O]}{[O_2] \{k' [H_2O] + [Cl_2]}$$

die inbezug auf $[H_2O]$ der empirischen Kurve entspricht. Wird aber verlangt, daß aus demselben Mechanismus das richtige Gesetz der Chlorknallgasreaktion abgeleitet wird, dann gestaltet sich die Aufgabe ganz aussichtslos, auch wenn sich die Forderung bezüglich $[H_2O]$ darauf beschränkt, daß diese in der Gleichung überhaupt nicht vorkommt. Die Willkürlichkeit, Unübersichtlichkeit und Unkontrollierbarkeit der dabei aufzustellenden Reaktionsfolgen lassen jedoch solche Rechnungen als ziemlich wertlos erscheinen, insbesondere im Hinblick auf die ausführlich dargelegten Schwierigkeiten der Atomkettenhypothese überhaupt.

Bei den hier angeführten Vorstellungen liegt die Annahme einer chemischen Einwirkung des angeregten (Cl_2') oder aktiven (Cl) Chlors auf Wasser zugrunde. In feuchtem Chlor, ohne Wasserstoff, müßten danach etwa die Reaktionen eintreten:

a) $Cl_2' + Cl_2 = 2\,Cl$
$Cl + H_2O = HCl + HO$ oder $Cl_2' + H_2O = HCl + Cl + HO$

b) $HO + Cl = HOCl$
$HOCl + HCl = Cl_2 + H_2O$ oder $HCl + HO = H_2O + Cl$
$Cl + Cl = Cl_2$.

Denn an eine Zersetzung des Wasserdampfes unter Sauerstoffbildung ist

Digitized by Google

kaum zu denken. Dieser Vorgang erfordert nämlich viel höhere Lichtintensitäten als die gewöhnlich bei der Chlorknallgasreaktion angewandten. Da also $2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2$ bzw. $HClO = HCl + O$ nicht in Frage kommt, müssen neben den Reaktionen a) auch die Rückbildungsvorgänge b) stattfinden. Konsequenterweise müssen die Reaktionen b) auch ins Schema der Chlorknallgasreaktion aufgenommen werden, sobald die Vorgänge a) darin enthalten sind. Erstere würden sich mit zunehmender Menge des gebildeten Chlorwasserstoffs immer stärker bemerkbar machen, was aller Erfahrung zuwiderläuft: denn Chlorwasserstoff hat keinen Einfluß auf die Reaktion. Die Annahme einer chemischen Einwirkung des angeregten bzw. des aktivierten Chlors auf Wasser führt daher zu einem Widerspruch mit der Erfahrung.

Abgesehen davon, wäre es im Hinblick auf das Chlorwassergleichgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$, natürlicher, die chemische Einwirkung des Chlors auf Wasser etwa zu formulieren: $Cl + H_2O = HClO + H$, bzw. $Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$ und $HClO + H_2 = HCl + H_2O$. Ein Reaktionsschema z. B.:

$$
\begin{aligned}
&1)\ Cl_2 + h\nu = Cl_2'\\
&2)\ Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + 2\,Cl\\
&3)\ Cl + H_2O = HClO + H\\
&4)\ H + Cl_2 = HCl + Cl\\
&5)\ HClO + H_2 = HCl + H_2O\\
&6)\ Cl + O_2 = ClO_2
\end{aligned}
$$

ergibt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2\,k_1\,k_3\,J_0[Cl_2][H_2O]}{k_6[O_2]}$$

also analog wie beim Rechnen mit HO. Auch in diesem Falle müßte die Rückbildungsreaktion $HClO + HCl = Cl_2 + H_2O$, wie sie in feuchtem, schwach belichtetem Chlor sicher eintreten muß, mitberücksichtigt werden, was wieder zu der falschen Konsequenz einer Hemmung durch Chlorwasserstoff führt.

Eine Reaktion mit Wasser hatte übrigens schon Pringsheim[1]) angenommen. Er schrieb letzterem die Rolle zu:

$$
\begin{aligned}
Cl_2 + H_2O &= Cl_2O + H_2\\
Cl_2O + 2\,H_2 &= 2\,HCl + H_2O
\end{aligned}
$$

Quantitative Kenntnis der Bedingungen und des Verlaufes einzelner Reaktionen, wie z. B.: $Cl_2 + H_2O$ Dampf; $HClO + H_2$; $Cl_2O + H_2$ usw., könnte vielleicht in manchen Punkten Klarheit schaffen. Desgleichen wäre die Feststellung wichtig, welche Verbindungen das Wasser zu ersetzen im-

[1]) Wied. Ann. 32, 384 (1887).

Digitized by Google

stande sind. Letzteres insbesondere im Hinblick auf die Theorien der zweiten Gruppe, welche die Rolle des Wassers nach einer ganz anderen Richtung hin zu deuten suchen; danach besteht der Einfluß des Wassers nicht in einer chemischen, sondern in einer physikalischen Wirkung und es greift nicht erst in die Kette, sondern schon in den primären Lichtvorgang ein.

Schon Bevan[1]) hatte auf Grund seiner Nebelbildungsversuche durch Expansion von belichtetem, feuchtem Chlor bzw. von Chlorknallgas Aggregate ($Cl_2 \cdot H_2O$) bzw. ($Cl_2 \cdot H_2O \cdot H_2$) angenommen, die als Nebelkerne fungieren sollten. Zwar hat sich diese Deutung der Nebelkerne als unrichtig erwiesen: Burgess und Chapman (6) zeigten, daß Nebelbildung nur dann eintritt, wenn sich Chlorwasserstoff gebildet hat. Die Vorstellung solcher wasserhaltigen Molekülkomplexe als Angriffspunkt der photochemisch wirksamen Lichtabsorption kehrt jedoch mehrfach wieder. So hat Weigert (21) seiner Theorie der Lichtabsorption durch „Elektronüberbrückung" zweier Molekeln die Mitwirkung des Wassers eingegliedert: Adsorptionskomplexe aus Chlor, Wasserstoff und Wasser sollen — etwa infolge des hohen Dipolmomentes des letzteren — diesen inneren lichtelektrischen Effekt begünstigen. Die direkte Folgerung aus dieser Vorstellung: je energiereicher das eingestrahlte Lichtquantum, um so mehr wird das Zutun des Wassers entbehrlich — betrifft den Gegenstand des nächsten Abschnittes.

Die hier skizzierte Vorstellung ist auch geeignet, die Form der Abhängigkeit $\frac{dx}{dt} = f([H_2O])$ verständlich zu machen. Nimmt man an, die photochemisch wirksame Absorption des Lichtes könnte bei einer bestimmten Frequenz nur an bestimmten, etwa durch die gegenseitige Lage der Teilchen, ihren Quantenzustand und dergleichen ausgezeichneten „Stellen" erfolgen, deren Anzahl sich aus der wahrscheinlichen Verteilung der Zustände ergibt, so genügt eine entsprechende Anzahl von Wassermolekeln, um an allen dazu geeigneten Adsorptionskomplexen die wirksame Lichtabsorption zu ermöglichen. Eine weitere Erhöhung der Zahl der Wassermolekeln hätte dann keinen Einfluß mehr. Wo nicht die besonderen, den photochemischen Vorgang ermöglichenden Bedingungen im Augenblicke der Einstrahlung vorhanden sind, führt die Absorption, auch bei Gegenwart von Wassermolekeln, schließlich nur zur Zerstreuung: sie kann nur thermisch sein.

Dieses Bild ist von der speziellen Annahme eines „inneren lichtelektrischen Effektes" unabhängig, auch brauchen die Wassermolekeln nicht unbedingt in den Lichtabsorptionsvorgang einzugreifen. Man könnte annehmen, Wasser begünstige die Reaktion $Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + Cl_2^a$, während trocken z. B. $Cl_2' + Cl_2 = 2\,Cl_2$ überwiegt, oder unter Umständen auch

[1]) Phil. Trans. A. **202**, 71 (1904).

Digitized by Google

$Cl_2' = Cl_2 + h\nu$ (nach außen[1]). Die Formulierung dieser Auffassung ergibt das Reaktionsschema:

$$1)\ Cl_2 + h\nu = Cl_2'$$
$$2)\ Cl_2' + H_2O + O_2 = Cl_2 + H_2O + O_2'$$
$$3)\ Cl_2' + H_2O + Cl_2 = Cl_2 + H_2O + Cl_2^a$$
$$4)\ Cl_2^a + H_2 = 2\,HCl'$$
$$5)\ Cl_2^a = Cl_2$$
$$6)\ HCl' + Cl_2 = HCl + Cl_2'$$
$$7)\ Cl_2' + Cl_2 = 2\,Cl_2.$$

Es ist dies das allgemeine Schema der Chlorknallgasreaktion (S. 48). Die Aktivierungsreaktionen 3) und 2) können nur bei Gegenwart von Wasser eintreten. Trocken erfolgt die Zerstreuungsreaktion 7). Es folgt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_3 k_4 J_0 [Cl_2]^2 [H_2][H_2O]}{\{k_2 k_4 [H_2][O_2] + k_3 k_5 [Cl_2]\}[H_2O] + k_4 k_7 [H_2][Cl_2]}$$

Diese Gleichung entspricht der empirischen $[H_2O]$-Kurve: für $[H_2O = 0$ wird $\frac{dx}{dt} = 0$. Bei allertiefsten $[H_2O]$ würde $\frac{dx}{dt} \simeq [Cl_2][H_2O]$. Bei hinreichend großem Feuchtigkeitsgehalt (von 10^{-5} mm an) verschwindet der zweite Addend des Nenners gegenüber dem ersten: $\frac{dx}{dt}$ wird von $[H_2O]$ unabhängig. Damit geht das Reaktionsschema in das S. 48 aufgestellte über; das Geschwindigkeitsgesetz wird mit dem dort abgeleiteten identisch.

Solche Vorstellungen sind sowohl atomphysikalisch unpräzise als auch durchweg unbewiesen. Dennoch scheinen die physikalischen Erklärungsversuche aussichtsreicher zu sein als die der ersten Gruppe. Gewisse Andeutungen dafür, daß die Wirkung des Wassers keine spezifische, also keine chemische sein dürfte, können in folgenden Beobachtungen erblickt werden: nach Tramm (l. c.) wird die Zersetzung des Kohlendioxyds in Kohlenmonoxyd und Sauerstoff in ultraviolettem Lichte durch Wasser gehemmt. Einen qualitativ gleichen Einfluß hat nun Schwefeldioxyd, welches mit Wasser nur den ausgesprochenen Dipolcharakter gemein hat. Die Rolle des Wassers beruht nach Tramm auf einer lokalen Erhöhung der Dielektrizitätskonstante, was ganz im Sinne der hier dargelegten Anschauungen von Weigert liegt. Von Sachtleben (19) stammt die Beobachtung, daß die Dunkelreaktion durch schweflige Säure (auch durch Schwefelsäure, die aber wahrscheinlich

[1]) Letztere Möglichkeit würde die alte Beobachtung erklären, wonach Chlorknallgas durch feuchtes Chlor besser abgeschirmt wird als durch trockenes: letzteres läßt eben durch „innere Resonanz" schließlich mehr Quanten nach außen treten, während in feuchtem Gas durch Zusammenstöße zunächst Cl_2^a entstehen, die, da sie in reinem Chlor keine Reaktionsmöglichkeit haben, die Energie schließlich zerstreuen.

Es wäre zu versuchen, ob sich nicht intensiv getrocknetes Chlor zur Fluoreszenz bringen ließe.

Digitized by Google

mit Wasserstoff SO_2 bildet) beschleunigt wird. Es ist nicht ausgeschlossen, daß darin eine Analogie mit der Wasserkatalyse enthalten ist.

7. Reaktion im Ultraviolett. Abhängigkeit von der Wellenlänge

Vorhergehende Beobachtungen an anderen Gassystemen[1]) veranlaßten Coehn und Jung (12,13) zur Prüfung intensiv getrockneten, im sichtbaren Lichte inerten Chlorknallgases auf seine Reaktionsfähigkeit im Ultraviolett. Es ergab sich, daß auch intensiv getrocknetes Chlorknallgas im Ultraviolett reagiert.

Danach sind die mit ultravioletten Quanten angeregten Chlormolekeln, die mit dem Symbol Cl_2'' bezeichnet werden sollen, bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit verschieden von denjenigen, die sichtbares Licht absorbiert haben (Cl_2'). Die Verschiedenheit der chemischen Reaktionsfähigkeit je nach der absorbierten Frequenz ist auch anderweitig bekannt, z. B. bei organischen Chlorierungen. Der chemische Unterschied zwischen Cl_2' und Cl_2'' ist nur quantitativ kleiner, qualitativ von der gleichen Art wie z. B. der zwischen Chloratom und Chlorion; ist doch die Ionisierung nichts anderes als Hebung des Elektrons auf die Bahn $n = \infty$.

In der Deutung des Unterschiedes zwischen der Reaktion im sichtbaren Lichte und der im Ultraviolett stehen sich zwei Auffassungen gegenüber, die dahin charakterisiert werden können, daß die eine den Unterschied nur für einen quantitativen hält, während ihn die andere als einen qualitativen ansieht.

Qualitativ verschieden sind beide Reaktionen nach Coehn und Jung (13). Während das mit einem Quantum sichtbaren Lichtes angeregte Cl_2' nur energiereich genug ist, um eine Chlormolekel beim Zusammenstoß durch Spaltung in Atome zu aktivieren, besitzt das mit ultravioletter Strahlung angeregte Cl_2'' die Fähigkeit, auch den Wasserstoff direkt in Atome zu spalten. Die Stütze dieser Auffassung liegt hauptsächlich in der Feststellung der Wellenlänge, bei der das Chlorknallgas noch reagiert. Diese Grenze liegt im sichtbaren Lichte, also für feuchtes Gas, bei 5400 Å, einer Wellenlänge, deren Quantenenergie genau der Dissoziationsenergie des Chlors entspricht, Die Grenzwellenlänge im Ultraviolett, bei der trockenes Gas noch reagiert, entspricht der Dissoziationswärme der Wasserstoffmolekel.

Diese Tatsachen führten Coehn und Jung zu der im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilten Formulierung der Reaktion im sichtbaren Lichte:

$$\begin{aligned} Cl_2 + h\nu &= Cl_2' \\ Cl_2' + Cl_2 &= Cl_2 + 2\,Cl \\ Cl + H_2O &= HCl + HO \\ HO + H_2 &= H_2O + H, \end{aligned}$$

[1]) Coehn u. Tramm, Ber. **54**, 1148 (1921); Ber. **56**, I, 455 (1923).

Digitized by Google

wonach die Wasserstoffatome nur durch Vermittlung von Wasser entstehen können. Diese Hypothese wird der Beobachtung gerecht, daß nur feuchtes Gas im sichtbaren Lichte, welches auf direktem Wege nur Chloratome bilden kann, zu reagieren vermag. Eine sonstige Begründung besitzt die Hypothese nicht (S. 62).

Im Ultraviolett tritt aber noch der Vorgang hinzu:

$$Cl_2'' + H_2 = Cl_2 + 2\,H;$$

hier entstehen also Wasserstoffatome auch ohne Vermittlung des Wassers, woraus sich die Vereinigung intensiv getrockneten Chlorknallgases im ultravioletten Lichte erklärt. Daß bei Bestrahlung von (mit Quecksilberdampf) sensibilisiertem) Wasserstoff im Ultraviolett Atome entstehen, ist von Franck und Cario[1]) nachgewiesen worden. Das gleiche ist also wohl bei Chlorsensibilisierung zu erwarten. Das Reaktionsschema im Ultraviolett wird danach:

$$\begin{aligned} &1)\ Cl_2 + h\nu = Cl_2'' \\ &2)\ Cl_2'' + Cl_2 = Cl_2 + 2\,Cl \\ &3)\ Cl_2'' + H_2 = Cl_2 + 2\,H \\ &4)\ H + Cl_2 = HCl + Cl. \end{aligned}$$

Da aber, falls die Überlegung in bezug auf die Rolle des Wassers im sichtbaren Lichte Gültigkeit behalten soll, wonach Cl nur mit H_2O reagieren kann, die Reaktion $Cl + H_2 = HCl + H$ nicht eintritt, so kann in diesem Falle keine Kette auftreten. Die Quantenausbeute darf nach dieser Auffassung das Einsteinsche Gesetz nicht überschreiten. Die experimentelle Nachprüfung dieser Folgerung ist von Coehn und Jung (12) angekündigt worden. Sollte sich herausstellen, daß das Äquivalentgesetz auch im Ultraviolett beträchtlich überschritten wird, dann muß (im Rahmen des zugrunde gelegten Atomkettenschemas) die Reaktion $Cl + H_2 = HCl + H$ wohl eintreten. Die von Coehn und Jung gegebene, ohnehin widerspruchsvolle chemische Deutung des Unterschiedes zwischen Feucht- und Trockenreaktion wäre hinfällig. Bis zum Bekanntwerden der Ergebnisse des Experimentes kann jedoch keine endgültige Entscheidung getroffen werden.

Eine weitere Methode der Prüfung wäre die reaktionskinetische Verfolgung des Verlaufs der Reaktion im Ultraviolett und Anwendung des aus dem angenommenen Schema abgeleiteten Gesetzes auf die Messungen. Da Hemmung durch Sauerstoff schon aus dem Grunde fortfällt, weil dieser — falls anwesend — im Ultraviolett wohl unter Wasserbildung verbraucht werden dürfte, treten zu den obigen vier Reaktionen noch die Gleichungen hinzu: 5) $Cl + Cl = Cl_2$; 6) $H + H = H_2$; 7) $H + Cl = HCl$. Es ergibt z. B. die Kombination 1 — 2 — 3 — 4 — 5 — 6:

[1]) Z. f. Phys. **21**, 161 (1922).

Digitized by Google

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_4}{2k_6}[Cl_2]\sqrt{k_4^2[Cl_2]^2 + \frac{8k_1k_3k_6J_0[H_2][Cl_2]}{k_2[Cl_2]+k_3[H_2]}} - \frac{k_4^2[Cl_2]^2}{2k_6}$$

und 1 — 2 — 3 — 4 — 5:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1k_3J_0[H_2][Cl_2]}{k_2[Cl_2]+k_3[H_2]}$$

Letztere Gleichung könnte bei großem Chlorüberschuß annähernd Geltung haben.

Quantitative Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze je nach der Wellenlänge sind wohl zu erwarten. Strittig ist aber die Frage, ob es, nach der hier geschilderten Auffassung von Coehn und Jung, tatsächlich abgegrenzte Wellenlängengebiete gibt, für deren jedes ein spezieller Reaktionsmechanismus charakteristisch wäre. Diese Gebiete sind hier:

I. Quantenenergie < Dissoziationsenergie des Chlors:
überhaupt keine Reaktion.

II. Quantenenergie $\geq$ Dissoziationsenergie des Chlors
< Dissoziationsenergie des Wasserstoffs:
Reaktion nur in feuchtem Gas.

III. Quantenenergie $\geq$ Dissoziationsenergie des Wasserstoffs:
Reaktion auch im intensiv trockenen Gas.

Das charakteristische Merkmal dieser Auffassung sind die Unstetigkeiten, die mit den Beträgen der Dissoziationsenergien zusammenfallen. Gelingt es, diese Unstetigkeiten zu glätten, dann kann auch die Theorie nicht mehr aufrechterhalten werden.

Als Bedingung für die Anerkennung dieser Theorie muß zunächst verlangt werden, daß auch bei anderen photochemischen Chlor- (allgemein Halogen-) Reaktionen ($COCl_2$-Bildung, HBr-Bildung, organische Photohalogenierungen) die Lage der Grenze zwischen den Gebieten I. und II. eine bestimmte, der Auffassung von Coehn und Jung entsprechende thermochemische Bedeutung besitzt. Desgleichen müßte sich auch bei anderen Reaktionen ein Gebiet III. von II. abheben; auch diese Grenze sollte einem bestimmten Energiebetrag entsprechen. Ferner könnte die Feststellung des Temperatureinflusses auf die Lage der Grenzen wichtige Aufschlüsse bringen.

Die Versuche von Coehn und Jung lassen auch andere Deutungen zu: ist die Anwesenheit einer bestimmten Wassermenge in allen Wellenlängengebieten für die Reaktion notwendig und nimmt man an, die intensiv getrockneten Gase wären nicht ganz sauerstoffrei — vollständige Sauerstofffreiheit kann ja auch bei der Darstellungsmethode von Coehn und Jung nicht behauptet werden — dann müßte sich bei der Bestrahlung mit Ultraviolett rasch Wasser bilden, die „Trockenreaktion" wäre somit von der in von vornherein feuchtem Gase nicht verschieden. Da es sich um zirka

Digitized by Google

10^{-5} mm Wasserdampf handelt, so genügen schon die geringsten Spuren Sauerstoff. Ein Versuch, der in dieser Richtung, wenn auch keine Entscheidung, so doch wichtige Anhaltspunkte liefern könnte, wäre folgender: trockenes, im sichtbaren Lichte nicht mehr reaktionsfähiges Chlorknallgas wird von (geschwächtem) Ultraviolett bis zur beginnenden Umsetzung bestrahlt, dann die Belichtung mit sichtbarem Licht fortgesetzt. Trifft unsere Vermutung zu, dann muß die Umsetzung in sichtbarem Licht fortschreiten. Möglicherweise wird der Fortschritt der Reaktion nicht bei einer beliebigen Wellenlänge eintreten, sondern nur bei einer solchen, die der ursprünglichen Grenze ziemlich benachbart ist, aber immerhin der Quantenenergie nach deutlich unterhalb der Dissoziationswärme des Wasserstoffs liegt. Letztere Erwartung ergibt sich aus der weiter unten darzulegenden „stetigen" Auffassung des Zusammenhanges zwischen Grenzwellenlänge und Feuchtigkeitsgehalt. Bei negativem Ausfall könnte durch absichtlichen Zusatz von Sauerstoff bei nunmehrigem positiven Ergebnis der Nachweis erbracht werden, daß das ursprüngliche Gas sauerstofffrei war, folglich unsere Vermutung unzutreffend. Ein positiver Ausfall müßte nicht unbedingt durch Wasserbildung gedeutet werden. Wohl aber wäre dann im allgemeinen erwiesen, daß die Ultraviolettbestrahlung nur die Bedingungen für die Reaktion schafft, die dann auch in längeren Wellen vor sich gehen kann. Der Gedankengang von Coehn und Jung würde seine Beweiskraft einbüßen; die scharfe Abgrenzung beider Reaktionstypen könnte nicht mehr aufrechterhalten werden.

Es ist weiterhin zu beachten, daß im Ultraviolett die Absorption unvergleichlich viel größer ist, als im sichtbaren Lichte[1]). Mag sein, daß aus diesem quantitativen Grunde die Reaktion im ersteren so unvergleichlich viel schneller verlief als im letzteren. Damit die qualitative Verschiedenheit der Wirkung erwiesen sei, müßte die auffallende ultraviolette Strahlung so weit geschwächt sein, daß die Absorptionen in beiden Fällen vergleichbar werden.

Die Besonderheit der Ultraviolettwirkung könnte vielleicht noch auf einem anderen Wege ihre Erklärung finden. So ist bisher nicht erwiesen, daß in diesem Falle keine Ionisation eintritt. Le Blanc und Volmer (15) haben nur mit sichtbarem Licht gearbeitet; Ludlam[2]) hat Chlorknallgas mit Ultraviolett vorbestrahlt und in verdunkeltem Kondensator — mit negativem Ergebnis — auf Leitfähigkeit geprüft, was jedoch nur die obere Grenze der Abklingungszeit zu bestimmen gestattet. Wiederholung des Versuches bei direkter Bestrahlung im elektrischen Felde ist daher notwendig. Möglicherweise würde sich dabei erweisen, daß die von Le Blanc und

[1]) Genaue Daten: Halban u. Siedentopf, Z. El. Ch. **28**, 496 (1922).
[2]) Phil. Mag. [6] **23**, 757 (1912).

Digitized by Google

Volmer (15) schon bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht beobachteten geringen Ausschläge nicht nebensächlicher Natur waren. Es ist naheliegend, diese Ausschläge auf Dielektrizitätskonstantenänderungen infolge Auftretens von Dipolmomenten bei der Lichtabsorption zurückzuführen. Ein bestimmter Gang dieser Ausschläge mit der Frequenz müßte die Aufmerksamkeit auf die Erscheinung lenken, wie denn überhaupt die Verfolgung der Änderung der Dielektrizitätskonstante je nach der Intensität und der Wellenlänge sowie je nach dem Trocknungsgrad sicher sehr lehrreich wäre.

Im Ultraviolett könnte die Kettenreaktion $HCl' + Cl_2 = HCl + Cl_2'$ sehr wohl die Form annehmen: $HCl' + Cl_2 = HCl + \overset{+}{Cl_2} + \Theta$. Die Chlorknallgasreaktion würde also die Ionisierung des Chlors anregen[1]).

Versuche über die Abklingungszeit nach der Anordnung von Bodenstein und Taylor (4) würden weitere Aufschlüsse bringen: in diesem Falle wäre ja der Einfluß des Sauerstoffs ausgeschaltet, folglich müßte, falls die aktiven Gebilde tatsächlich Atome sind, sehr wohl eine Nachwirkung feststellbar sein.

Hier aber, wie überall, muß die Untersuchung möglichst von Wellenlänge zu Wellenlänge vorgenommen werden. Nur dann kann entschieden werden, ob die Verschiebungen stetig sind, oder ob — im Sinne von Coehn und Jung — an bestimmten Stellen Sprünge erfolgen.

Eine Tatsache, die sich der Anschauung von Coehn und Jung nicht gut einfügen läßt, ist die Verschiebung des Ultraviolettgleichgewichtes bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Die Zersetzung des Chlorwasserstoffs im ultravioletten Lichte wird durch intensive Trocknung gehemmt. Während in letzterem Falle das Gleichgewicht — analog wie im Dunkeln — praktisch bei 0% Zersetzung liegt, wird es in feuchtem Chlorwasserstoff bis zu 0,4 % Zerfall verschoben[2]). Hier hat also das Wasser auch noch im Ultraviolett katalytisch beschleunigenden Einfluß (auf die Zersetzungsreaktion). Die große Zahl ähnlicher Beobachtungen, die sich nicht auf eine Grundreaktion zurückführen lassen, war u. a. der Anlaß, daß im vorhergehenden Abschnitt der physikalischen Deutung der Rolle des Wasserdampfes vor der chemischen der Vorzug gegeben wurde. Es soll nunmehr untersucht werden, unter welchen Bedingungen die scharfe, qualitative Unterscheidung zwischen der Reaktion im Ultraviolett und der im sichtbaren Lichte durch andere Vorstellungen ersetzt werden könnte.

Die am Anfang dieses Abschnittes erwähnte zweite Anschauung faßt den Unterschied nur quantitativ auf. Weigert (21) zieht aus seiner

[1]) Analog wie bei der Dunkelreaktion $K + O_2$ bei tiefem Druck: Haber u. Zisch, l.c.

[2]) Coehn u. Wassiljewa, Ber. **42**, 3813 (1909). — Coehn u. Stuckhardt, Z. phys. Ch. **91**, 722 (1916).

Die Photolyse von Jodwasserstoff und von Bromwasserstoff im Ultraviolett wird durch Trocknung nicht gehemmt.

Digitized by Google

Vorstellung der Elektronüberbrückung zweier Molekeln durch die „nähernde" Vermittlung des Wassers den Schluß, daß mit steigender Quantenenergie Wasser immer entbehrlicher werden muß. Bei hinreichend starken Quanten wird dann auch bei einem Wasserdampfdruck von nur 10^{-8} mm die „Überbrückung" dennoch erfolgen können, wodurch sich die Reaktionsfähigkeit intensiv getrockneten Gases im Ultraviolett erklären würde.

Diese Auffassung ist nicht an die Annahme einer photochemischen Lichtabsorption durch den „inneren lichtelektrischen Effekt" gebunden. Es werde z. B. die S. 66 angegebene Formulierung wieder aufgenommen: danach katalysiert Wasser die Aktivierungsreaktion

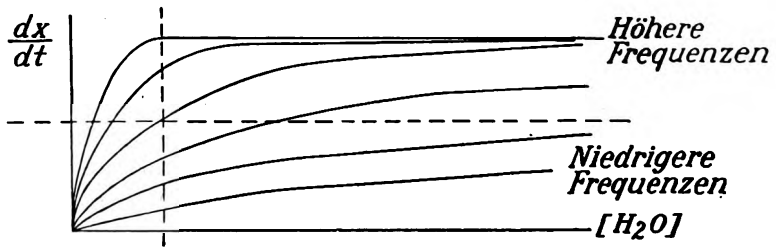
$$3)\ Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + Cl_2^a;$$

daneben tritt, ohne Wasser, die Zerstreuungsreaktion ein:

$$7)\ Cl_2' + Cl_2 = 2\,Cl_2,$$

die auch durch einen anderen beliebigen Zusammenstoß erfolgen kann (an der Form und den Folgerungen der abgeleiteten Gleichung ändert das nichts), bzw. kann hie und da $Cl_2' = Cl_2 + h\nu$ unter Ausstrahlung nach außen, vorkommen.

Der Aussage, daß mit steigender Frequenz Wasser immer entbehrlicher wird, ist formell gleichbedeutend, daß bei stärkeren Quanten die Zerstreuungsgeschwindigkeitskonstante k_7 abnimmt. In der Gleichung (S. 66) wird daher bei höherer Frequenz schon bei niedrigerem Wasserdampfdruck der zweite Addend des Nenners verschwinden, also $\frac{dx}{dt}$ von $[H_2O]$ unabhängig werden. Folgende Kurvenschar würde die Verhältnisse illustrieren:



Die aufgetragenen Reaktionsgeschwindigkeiten gelten natürlich für gleichbleibende Konzentrationen. Bedeutet die gestrichelte horizontale Gerade den Schwellenwert der noch nachweisbaren Reaktionsgeschwindigkeit, dann zeigt die Figur, daß dieser Wert bei höheren Frequenzen schon bei sehr niedrigem Wasserdampfdruck erreicht wird. Die Abhängigkeit ist aber, im Gegensatz zu der Auffassung von Coehn und Jung, an allen Punkten stetig.

Zwecks Entscheidung zwischen beiden Vorstellungen wären auf experimentellem Wege die Fragen zu beantworten: verschieben sich die Grenzen

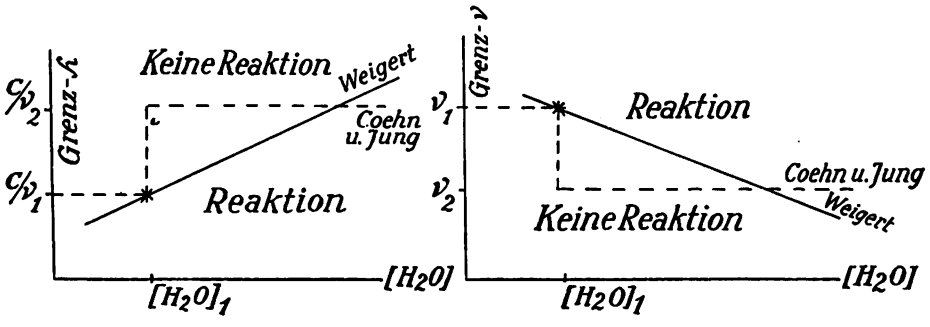
Digitized by Google

der wirksamen Wellenlängen nicht, wenn (bei gleichbleibendem Wasserdampfdruck) die relativen Konzentrationen der reagierenden Gase geändert werden? Und tun sie es nicht, wenn (bei gleichbleibenden Konzentrationen) der Feuchtigkeitsgrad geändert wird? Die Auffassung von Coehn und Jung läßt die Möglichkeit solcher Verschiebungen nicht zu. Im Rahmen der Weigertschen oder einer verwandten Vorstellung ist hingegen, sobald die schematisierende Atomkettenformulierung fallen gelassen wird, wohl Raum für eine Veränderlichkeit der Grenzwellenlänge.

Denkt man sich nämlich, daß (in hinreichend feuchtem Gas) je nach der Energie des anregenden Quantums, durch die Aktivierungsreaktion 3) auch verschiedene $Cl_2^{a_1}$ und $Cl_2^{a_2}$ gebildet werden, so leuchtet ein, daß (bei der höheren Frequenz) ein $Cl_2^{a_1}$ vorwiegend nach 4) $Cl_2^{a} + H_2 = 2\,HCl'$ reagieren kann, während ein (bei niedrigerer Frequenz gebildetes) $Cl_2^{a_2}$ hauptsächlich nach 5) $Cl_2^{a} = Cl_2$ nutzlos verbraucht wird. Bei einer bestimmten Wasserstoffkonzentration kann $Cl_2^{a_2}$ so selten nach 4) reagieren, daß die Reaktion praktisch zum Stillstand kommt. Die Wellenlänge, bei der aus den primären Cl_2' gerade dieses $Cl_2^{a_2}$ gebildet wird, ist die Grenze des wirksamen sichtbaren Spektrums. Wird aber $[H_2]$ vergrößert, dann kann auch schon $Cl_2^{a_2}$ merklich nach 4) reagieren. Erst bei einer längeren Welle bleibt die Reaktion (praktisch) aus. Die Grenzwellenlänge hat sich nach oben verschoben.

Bei gegebenem Wasserdampfdruck, mögen bei der Wellenlänge λ die meisten Cl_2' nach 7) der nutzlosen Zerstreuung anheimfallen. Erhöht man nun den Feuchtigkeitsgehalt ein wenig, so können schon dieselben Cl_2' merklich nach 3) reagieren. Das Ausbleiben der Reaktion wird erst bei etwas größerer Wellenlänge λ' beobachtet werden. Die Grenze der Gebiete II. und III. (S. 69) ist mithin nach längeren Wellen verschoben. Letztere — auf $[H_2O]$ bezügliche Ausführungen werden rechnerisch durch das Schema S. 66 und graphisch durch die Figur S. 72 veranschaulicht.

Der Unterschied beider Auffassungen in bezug auf die Abhängigkeit der Grenzwellenlänge (bzw. Frequenz) von $[H_2O]$ wird durch die nachfolgenden Diagramme zum Ausdruck gebracht:



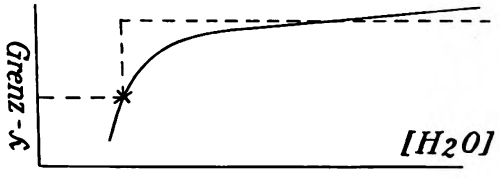
Digitized by Google

$h\nu_1$ = Dissoziationsenergie des Wasserstoffs
$h\nu_2$ = Dissoziationsenergie des Chlors.

Die Auffassung von Coehn und Jung wird durch die gestrichelte Linie wiedergegeben. Bei $\lambda > \frac{c}{\nu_1}$ kann in „trockenem", bei $\lambda > \frac{c}{\nu_2}$ auch in feuchtem Gas keine Reaktion mehr eintreten. Die horizontalen Geraden $\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1}$ und $\lambda_2 = \frac{c}{\nu_2}$ bilden die Grenzen der Wellenlängenbezirke (S. 69). Die stetige Kurve würde ungefähr die zweite Auffassung illustrieren; selbstverständlich braucht es keine Gerade zu sein (s. u.). Die beiden Grenzwellenlängen wären danach keine festen Größen; je nach dem Feuchtigkeitsgehalt verschiebt sich die Grenze längs der ausgezogenen stetigen Kurve. Daß Coehn und Jung als Grenze des wirksamen ultravioletten Spektrums die Frequenz ν_1 gefunden haben, liegt nach unserer Auffassung einfach daran, daß sie bei ihrem Fraktionierungsverfahren zufälligerweise den Trocknungsgrad $[H_2O]_1 = 10^{-8}$ mm erreicht haben. Der Punkt * $([H_2O]_1, \nu_1)$ ist jedenfalls einer der Punkte unserer Kurve.

Es wäre wohl denkbar, daß in der Gegend oder wenig oberhalb $\lambda = 5400$ Å eine Vermehrung der Feuchtigkeit merklich beschleunigenden Einfluß hätte; bei deren Verminderung wäre umgekehrt prinzipiell eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Es ist möglich, daß in diesem Wellenlängengebiete schon experimentell-technisch wohl zu bewerkstelligende Änderungen des Wasserdampfgehalts von Einfluß wären. Vielleicht ist das mit ein Weg zur experimentellen Ermittlung der Wasserdampffunktion.

Möglicherweise werden aber die zu gewärtigenden Verschiebungen der Grenzwellenlänge und der Reaktionsgeschwindigkeit infolge Änderung des Feuchtigkeitsgehaltes gerade im sichtbaren Lichte sehr geringfügig sein. Wenn man sich etwa denkt, daß die Geschwindigkeitskonstante k_3 der durch Wasser katalysierten Aktivierungsreaktion: $Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + Cl_2^a$ — mit steigender Frequenz wächst, so nimmt die Abhängigkeit der Grenzwellenlänge von $[H_2O]$ folgende Form an, da es nunmehr auf die Änderungen des Produktes $k_3 [H_2O]$ ankommt:



Die deutlichsten Effekte hätte man danach im Gebiete kurzer Wellen und sehr niedriger Wasserdampfdrucke zu erwarten, was jedoch experimentell

Digitized by Google

weit schwieriger zu realisieren ist. Praktisch käme der Verlauf der Kurve im sichtbaren Lichte beinahe zur Deckung mit der horizontalen Geraden von Coehn und Jung.

Hinzukommt, daß bei langen Wellen auch die „sekundäre Zerstreuungsreaktion" 5) $Cl_2^a = Cl_2$, in immer stärkerem Maße überhandnimmt. Möglicherweise wird aus diesem Grunde eine Vermehrung der Feuchtigkeit, die nur der Aktivierung zugute kommt, auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen nur unmerklichen Einfluß haben.

Dieselbe Folgerung, daß im Gebiete längerer Wellen und höherer Wasserdampfdrucke die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $[H_2O]$ nur minimal sein dürfte, ergibt sich aus der Betrachtung der Figur S. 72 (unterste Kurve). Diese ist unter der Voraussetzung gezeichnet, daß mit steigender Frequenz k_7 abnimmt, was qualitativ auf dasselbe hinauskommt, wie eine Zunahme von k_3 mit wachsendem ν.

Es darf daher geschlossen werden, daß eine experimentelle Bestätigung der durch die hier skizzierte Auffassung geforderten Gesetzmäßigkeiten zumindest äußerst schwierig sein wird.

Es braucht nicht erst betont zu werden, daß sich diese Überlegungen auch auf die Phosgenbildung im Lichte beziehen. Bei dieser Reaktion ist bisher nur ein Trocknungsgrad erreicht worden, bei dem der Vorgang nur stark verzögert wird, aber noch nicht unmerklich wird (Coehn und Tramm, 11). Eine Messung dieser „Trockenreaktionsgeschwindigkeit" (bei gleichen Konzentrationen und gleichem Feuchtigkeitsgehalt) in verschiedenen Wellenlängen gäbe die Möglichkeit einer Kontrolle der hier ausgeführten Anschauungen: entsprechend der Figur S. 72 (zur Ordinatenachse parallele gestrichelte Gerade) müßten die Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Frequenz zunehmen (selbstverständlich nach rechnerischer Reduktion auf gleiche Quantenabsorption). Bei höherem Feuchtigkeitsgehalte sollten die Geschwindigkeiten bei verschiedenen Wellenlängen einander näher kommen.

Es soll nicht verkannt werden, daß den hier entwickelten noch unbewiesenen Spekulationen die klare und wohlbelegte Auffassung von Coehn und Jung gegenübersteht. Erst weitere Erfahrungen, von denen in diesem und im vorhergehenden Abschnitt die Rede war, können zur endgültigen Ablehnung der letzteren berechtigen. Eine Lösung im Sinne der „Stetigkeit" ist jedoch entschieden vorzuziehen; denn die Anerkennung der festen Grenzwellenlängen mit der damit verbundenen thermochemischen Bedeutung führt direkt, wenn auch nicht zwingend, zur Atomkettenformulierung, deren Schwierigkeiten und Widersprüche gegen anderweitige Erfahrungen zur Genüge dargetan worden sind. Das entscheidende Bedenken ist und bleibt, daß sich unter Zugrundelegung der Coehn-Jungschen Vorstellungen das

Digitized by Google

reaktionskinetische Gesetz der Chlorknallgasreaktion nicht hat ableiten lassen.

8. Temperaturkoeffizient.

Für Experiment und Theorie eröffnet sich ein weites Feld in der Untersuchung des Temperaturkoeffizienten. Bunsen und Roscoe (5) haben festgestellt, daß der der Lichtreaktion von 1 wenig verschieden ist. Bei den reaktionskinetischen Untersuchungen bei Zimmertemperatur ist es daher nicht nötig, auf die Konstanz der Temperatur streng zu achten.

Der Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion beträgt nach Sachtleben (19) pro 10° C etwa 3; er steigt mit der Temperatur leicht an.

Den niedrigen T.K. im Lichte suchte zuerst Weigert[1]) dadurch zu erklären, daß er (im Anschluß an Mellor u. a.) Reaktionskerne annahm, zu denen die Gase hindiffundieren. Die Reaktion wurde also im Grunde als heterogen aufgefaßt, der T.K. als der der Diffusion. Diese Auffassung konnte jedoch nicht befriedigen: Reaktionskerne (Wasseradsorptionskomplexe u. dgl.) treten bald hier, bald dort auf, sind also stets gleichmäßig über das Gasvolum verteilt. Die Reaktion ist homogen, die Diffusionstheorie des T.K. fällt fort, insbesondere da sie die gleich zu besprechende Abhängigkeit von der Wellenlänge in keiner Weise zu erklären imstande ist.

Eine sehr wertvolle Feststellung machten Padoa und Butironi (17): der Temperaturkoeffizient der Chlorknallgasreaktion im Lichte steigt mit wachsender Wellenlänge, von ca. 1,17 (pro 10° C) im langwelligen Ultraviolett, bis 1,50 im Grün. Die Versuche wurden im Bunsenschen Aktinometer durch Messung der Integralumsätze in gleichen Zeiten, zwischen 10° und 40° C ausgeführt.

Auf diese Tatsache wandte Tolman[2]) seinen theoretisch abgeleiteten Ausdruck für den Temperaturkoeffizienten an. Danach ist für mono- und bimolekulare[3]) (Dunkel- und Licht-) Reaktionen

$$\text{(A)} \quad \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_\nu = \frac{\overline{\overline{\varepsilon}} - \overline{\varepsilon}}{k T^2}$$

worin $\overline{\overline{\varepsilon}}$ die mittlere Energie der reagierenden Molekeln, $\overline{\varepsilon}$ die mittlere Energie aller Molekeln, k die Boltzmannsche Konstante bedeuten. Ein von 1 wenig verschiedener T.K. bedeutet danach, daß $\overline{\overline{\varepsilon}}$ wenig verschieden ist von $\overline{\varepsilon}$, d. h. daß die zu aktivierenden Molekeln keinen überdurchschnittlichen Energiegehalt zu haben brauchen. Das trifft für die Reaktion im Lichte, bei gewöhnlicher Temperatur, auch zu. Ferner ist:

$$\text{(B)} \quad \frac{\partial}{\partial \nu}\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right) = \frac{1}{k T^2} \cdot \frac{\partial \overline{\overline{\varepsilon}}}{\partial \nu}$$

---

[1]) Ann. d. Phys. **24**, 243 (1907).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2285 (1923); **42**, 2506 (1920).

[3]) Bei bimolekularen Reaktionen tritt noch ein unbedeutendes Zusatzglied hinzu.

Digitized by Google

Es ist zu erwarten, daß bei größeren Frequenzen $\bar{\varepsilon}$ kleiner wird, d. h. daß ein stärkeres Quantum einen größeren Bruchteil aller Molekeln zur Reaktionsfähigkeit zu bringen imstande ist. Der T.K. wird daher mit wachsender Frequenz abnehmen, was auch dem Verhalten der Chlorknallgasreaktionsgeschwindigkeit im ganzen entspricht[1]).

Nun ist aber zu bedenken, daß die Chlorknallgasreaktion durch ein Zusammenspiel mehrerer Einzelvorgänge bedingt ist. Folglich wird der beobachtete Gesamttemperaturkoeffizient ebenfalls durch Überlagerung der T.K. der Elementarreaktionen zustande kommen[2]). Die obigen Überlegungen bezüglich der Größe des Temperaturkoeffizienten (A) und dessen Abhängigkeit von der Wellenlänge (B) sind daher zunächst möglichst auf jeden Teilvorgang einzeln anzuwenden. Die Verknüpfung der sich dabei ergebenden Schlüsse darf, falls die Ableitung des Gesamtgeschwindigkeitsgesetzes richtig war, zu keinem Widerspruch mit dem empirisch festgestellten Verhalten des T.K. der Gesamtreaktion führen.

Wird das Atomkettenschema der Betrachtung zugrunde gelegt, dann kann es nur die Reaktion $Cl'_2 + Cl_2 = Cl_2 + 2\,Cl$ sein, deren T.K. von der Wellenlänge abhängig ist. Der zu erwartende Sinn der Abhängigkeit stimmt auch mit den Tatsachen überein. Ein Widerspruch bezüglich der Größe des Gesamttemperaturkoeffizienten ergibt sich aber, wenn das von Göhring abgeleitete Gesetz der Lichtreaktion mit der aus demselben Reaktionsschema gewonnenen Gleichung des Dunkelvorganges verglichen wird. Letztere enthält die Konstanten (S. 32) $\frac{4\,k_0' k_5}{k_9}$. Der T.K. von k_0' muß den für „rein chemische" Vorgänge charakteristischen Wert 2—3 haben. Von den Geschwindigkeiten k_5 und k_9 ist nur zu verlangen, daß sie sich gegenüber einer Temperaturerhöhung ungefähr gleich verhalten; es ist aber nicht anzunehmen, daß diese Geschwindigkeiten bei erhöhter Temperatur etwa sinken sollten. Die Konstante der Lichtreaktion hat (bei $[H_2] > \frac{1}{4}[Cl_2]$) die Bedeutung $\frac{4 k_0 k_5}{k_{11}}$ (S. 35). Darin ist der T.K. von $k_0 \approx 1$; für k_{11} mußte gefordert werden, daß es mit steigender Temperatur abnimmt (S. 38), nur unter dieser Voraussetzung konnte das Gesetz der Dunkelreaktion aus dem Atomkettenschema abgeleitet und dennoch Widersprüche gegen anderweitige Erfahrungen vermieden werden. Ist nun der T.K. von k_{11} ein echter Bruch, dann müßte der der Gesamtreaktion viel größer sein, als den Tatsachen entspricht: ein weiterer Grund, der gegen die Atomkettenformulierung spricht.

[1]) Analoge Beispiele sind anderweitig bekannt; so z. B. beobachtete Trautz — Z. wiss. Phot. 4, 358 (1906) — abnorm hohe Temperaturkoeffizienten bei rotempfindlichen Reaktionen.

[2]) Bodenstein (2).

Digitized by Google

Wird die Dunkelreaktion aus dem Schema S. 49 abgeleitet, dann tritt die Konstante auf $\frac{k_1 k_3}{k_5}$, worin:

$$k_1 : Cl_2 = Cl_2' \text{ (thermisch)}$$
$$k_3 : Cl_2' + H_2 = 2\,HCl'$$
$$k_5 : Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2$$

k_3 und k_5 dürften, da es sich um Reaktionen bereits „aktiver" Teilchen handelt, von der Temperatur wenig beeinflußt werden. Den hohen Gesamttemperaturkoeffizienten bedingt die thermische Aktivierungsgeschwindigkeit k_1.

Bei der Lichtreaktion, die durch das allgemeine Schema S. 48 dargestellt werden möge, ist hingegen der T.K. von k_1 sicher ≈ 1; dasselbe dürfte mehr oder weniger für alle anderen darin vorkommenden Vorgänge zutreffen. Die Konstante k_6 tritt in der Gesamtgleichung nicht auf. Der Sinn der Abhängigkeit der einzelnen T.K. von der Wellenlänge ergibt sich aus folgenden Erwägungen:

Je höher die Frequenz, um so wahrscheinlicher wird Reaktion 3) und 4), also deren Summe: $Cl_2' + H_2 = 2\,HCl'$. Nach Gleichung B muß also der T.K. dieser Geschwindigkeiten mit wachsendem ν abnehmen. Die Zerstreuungsreaktion 5), bzw. die Summe 3) und 5): $Cl_2' = Cl_2$, wird bei niedrigeren Frequenzen einen größeren Bruchteil der Molekeln umfassen; nach Gleichung B muß daher der T.K. von k_5 mit wachsendem ν zunehmen. Die Überlegung, daß — im Sinne von Stern und Volmer (20) — mit steigendem ν ein immer kleinerer Bruchteil der angeregten Molekeln die Anregungsenergie durch Zusammenstoß mit Sauerstoff einbüßen wird, läßt ferner schließen, daß der T.K. der Reaktion 2) mit wachsender Frequenz zunimmt. Die Verknüpfung dieser Schlüsse durch das abgeleitete Gesetz der Gesamtreaktion (S. 49) führt zu keinem Widerspruch mit der Erfahrung.

Aus diesen Betrachtungen — sowie auch aus den Ausführungen des vorhergehenden Abschnittes — muß gefolgert werden, daß mit steigender Frequenz ceteris paribus eine Zunahme der Quantenausbeute zu erwarten sei. Coehn und Jung (13) haben bei Belichtung von Chlorknallgas gleicher Zusammensetzung und Beschaffenheit, nach gleichen Zeiten in längeren Wellen geringeren Umsatz gefunden als in kürzeren. Die Intensitäten sind nicht bekannt, aber es darf angenommen werden, daß der langwelligere Teil des Spektrums intensiver, also a fortiori quantenreicher war als der kurzwellige. Dagegen ist es unbestimmt, ob auch die Anzahl der absorbierten Quanten im langwelligen Licht nicht kleiner war als im kurzwelligen. Die Folgerung bezüglich der Veränderlichkeit der Quantenausbeute mit der Wellenlänge ist daher durch besondere Versuche zu prüfen.

Digitized by Google

Die hier geschilderte Art und Weise des Zustandekommens des Gesamttemperaturkoeffizienten läßt erwarten, daß Änderungen der Konzentrationen der reagierenden Gase und des Sauerstoffs sowohl die Größe als auch die Wellenlängenabhängigkeit des T.K. der Gesamtreaktion beeinflussen werden[1]): sind doch die dazu beitragenden einzelnen Geschwindigkeitskonstanten stets mit den Konzentrationen multipliziert, wobei einmal das eine, einmal das andere additive Glied mehr ins Gewicht fällt; je nach den relativen Konzentrationen heben sich einzelne Konstanten in der Geschwindigkeitsgleichung fort. Derartige Messungen könnten unter Umständen die T.K. einzelner Teilreaktionen (bzw. Produkte) herausschälen lassen, was möglicherweise Schlüsse über deren Natur gestatten würde.

Prinzipiell ist es möglich, daß die Überlagerung der einzelnen

$$\frac{\partial}{\partial \nu}\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)$$

eine Umkehrung des Sinnes dieser Beziehung in bezug auf die Gesamtreaktion zur Folge hat, daß also der T.K. mit wachsender Frequenz zunimmt. Ein solcher Fall ist neuerdings von Padoa[2]) festgestellt worden: die seinerzeit von Plotnikow[3]) untersuchte Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff zeigt dieses Verhalten. Padoa sucht auf diesen Fall direkt die Formel B anzuwenden, und schließt daher, daß je höher die Frequenz, um so kleiner der Bruchteil der Molekeln ist, die durch Licht aktiviert werden können; er übersieht aber, daß der T.K. des Gesamtvorganges nur eine „Resultante" ist aus vielen Teilreaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die in der Gleichung sowohl im Zähler als auch im Nenner auftreten und einzeln sehr wohl das normale Verhalten zeigen können. Daß diese Reaktion tatsächlich eine zusammengesetzte ist, also eine „sekundäre Reaktion" mit Kette, ist schon von Bodenstein (2) erkannt worden. Daher ist zu erwarten, daß das Geschwindigkeitsgesetz einen komplizierten Bau hat, wofür auch Andeutungen vorhanden sind. Eine Umkehrung des Sinnes von

$$\frac{\partial}{\partial \nu}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{dx}{dt}\right)\right\}$$

ist auch bei ein und derselben sekundären Lichtreaktion möglich, und zwar bei Änderung der relativen Konzentrationen.

9. Jodkatalyse.

Nach Padoa (18) wird die Chlorknallgasreaktion im sichtbaren Lichte durch Jodzusatz beschleunigt. Diese Beschleunigung ist am stärksten im

[1]) Die Untersuchung von Padoa (17) wurde an stöchiometrischem Chlorknallgas ausgeführt.

[2]) Gaz. Chim. Ital. **55**, Fasc. II, Febr. 1925, S. 87.

[3]) Z. phys. Ch. **58**, 214 (1907).

Digitized by Google

violetten, am schwächsten im grünen Licht. Die Untersuchung wurde im Bunsenschen Aktinometer durch Messung der Integralumsätze in gleichen Zeiten ausgeführt. Die Zuführung von Jod geschah in Form von Jodjodkalilösung. Nähere Angaben über die Art der Zuführung und über die zugesetzten Mengen fehlen; der Verfasser spricht von Spuren Jod.

Aus diesem Grunde kann es sich kaum um eine Sensibilisation durch Chlorjod handeln. Dagegen spricht auch das Maximum der Beschleunigung in kurzen Wellen. Es ist auch bei einer anderen photochemischen Chlorreaktion festgestellt worden, daß die Rolle des Jods nicht die eines Sensibilisators ist: an der Photochlorierung von Toluol beobachteten Book und Eggert[1]), daß Jod nur die „spontane", d. h. Dunkelreaktion auch bei so tiefen Temperaturen auslöst, bei denen sie ohne Jodzusatz bereits stillsteht. Wird die Temperatur noch weiter erniedrigt, so daß die thermische Reaktion auch bei Jodzusatz nicht mehr eintritt, dann verläuft die Reaktion im Lichte mit und ohne Jod mit gleicher Geschwindigkeit. Messungen der Lichtabsorptionen und der Reaktionsgeschwindigkeiten mit und ohne Jodzusatz werden im Falle der Chlorknallgasreaktion definitiv zu entscheiden gestatten, ob hier eine Sensibilisierung vorliegt. Nach dem Gesagten ist es sehr unwahrscheinlich. Daß es sich, analog wie bei der Photochlorierung von Toluol, nur um die Auslösung der Dunkelreaktion bei tiefer Temperatur handeln sollte, kann wegen der Abhängigkeit der Beschleunigung von der Wellenlänge nicht zutreffen.

Die jodkatalysierte Reaktion zeigt nach Padoa (18) eine weitere Eigentümlichkeit: im Blau und im Violett, also da, wo die Beschleunigung am stärksten ist, sind die Temperaturkoeffizienten oberhalb 20° C kleiner als die Einheit. Sie nehmen mit Temperaturerhöhung weiter ab. Bei 20° C besitzt also die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum. Im Grün, wo Jod nur schwach beschleunigt, verhält sich der T.K. normal, ist jedoch, wie zu erwarten, ein wenig niedriger als bei der jodfreien Reaktion.

Beide Vorgänge — die gewöhnliche jodfreie, sowie die jodkatalysierte Chlorknallgasreaktion — laufen also nebeneinander her. Der Temperaturkoeffizient setzt sich zusammen aus den T.K. der einzelnen Vorgänge; der der Jodkatalyse ist also oberhalb 20° C stets < 1.

Über den Mechanismus der Jodkatalyse läßt sich nichts aussagen, solange nicht das Geschwindigkeitsgesetz bei Gegenwart von Jod ermittelt worden ist. Diese Untersuchung wird in kurzwelligem Lichte auszuführen sein, in welchem die jodfreie Reaktion gegenüber der jodkatalysierten zurücktritt. Die Wirksamkeit des Jods bei Chlorierungen ist aus der organisch-präparativen Chemie wohlbekannt. In Anlehnung daran ist die Jodkatalyse aufzufassen als:

[1]) Z. El. Ch. **29**, 521 (1923).

Digitized by Google

$$\text{I. } JCl + H_2 = HCl + HJ$$
$$HJ + Cl_2 = HCl + JCl \text{ usw.}$$

Padoa selbst formuliert: $JCl = J + Cl$ und $Cl + H_2 = HCl + H$ mit anschließender Nernstscher Kette. In diesem Falle besteht jedoch keinerlei Notwendigkeit für die Annahme von Atomen. Im Gegenteil: eine ausgesprochene Atomreaktion, die Bromwasserstoffbildung, wird durch Jod nicht beschleunigt, sondern gehemmt[1]), was sich auf die Reaktion zurückführen läßt:

$$H + J_2 = HJ + J^2);$$

dadurch werden die Wasserstoffatome der Reaktion $H + Br_2 = HBr + Br$ entzogen.

In diesem Gegensatz kann sehr wohl ein weiterer Beweis dafür erblickt werden, daß bei der Chlorknallgasvereinigung keine Wasserstoffatome im Spiele sind. Andrerseits könnte der Unterschied darin bestehen, daß beim Chlorknallgas das Jod sicher stets in Form von Chlorjod zugegen wäre, während bei der Bromwasserstoffbildung, die ja bei erhöhter Temperatur erfolgt, das Bromjod weitgehend dissoziiert sein könnte, was aber bei einem Bromüberschuß wenig wahrscheinlich ist. Man könnte den Unterschied so formulieren, daß auf

$$H + J_2 = HJ + J;\ H + JBr = HBr + J;\ H + JCl = HCl + J$$

eine Reaktion 1) $J + Br_2 = JBr + Br$ nicht folgen kann, wohl aber: 2) $J + Cl_2 = JCl + Cl$, u. a. infolge der Verschiedenheit der Temperaturen. Der gebrochene Temperaturkoeffizient der Jodkatalyse würde mit dieser Auffassung übereinstimmen: bei höherer Temperatur wird das Chlorjod nicht mehr ebenso schnell nach 2) zurückgebildet, wie es durch Wasserstoffatome zersetzt wird. Da aber nur das Chlorjod beschleunigend wirken kann, geht Hand in Hand mit der Temperatursteigerung der beschleunigende Einfluß des Jodzusatzes allmählich in eine Hemmungswirkung über. Beide Vorgänge laufen nebeneinander her: die positive Katalyse nach der oben gegebenen Formulierung I., und die Reaktionen

$$\text{II. a) } H + JCl = HCl + J$$
$$\text{b) } J + Cl_2 = JCl + Cl$$

die bei tieferer Temperatur auch auf eine Beschleunigung hinauslaufen können, bei einer Verlangsamung von II. b) — bei erhöhter Temperatur — in eine Hemmung umschlagen müssen. Beim Bromwasserstoff überwiegt die Hemmung, weil hier die Reaktion II. b) unwahrscheinlicher sein dürfte als beim Chlor.

Wäre diese Deutung richtig, dann müßte bei hinreichend hoher Temperatur auch die Chlorknallgasreaktion durch Jod gehemmt werden. Im

[1]) Bodenstein u. Lind, Z. phys. Ch. **57**, 168 (1906).
[2]) Bodenstein u. Müller, Z. El. Ch. **30**, 416 (1924).

Digitized by Google

Zusammenhange damit wäre der Einfluß von Jod auf die Dunkelreaktion zu untersuchen. Bei der Bromwasserstoffbildung müßte die Hemmung mit sinkender Temperatur abnehmen.

Im Hinblick auf alle anderweitigen Erfahrungen ist es jedoch weit natürlicher, den Gegensatz zwischen der Bromwasserstoff- und der Chlorwasserstoffbildung in bezug auf den Einfluß des Jods einfach dahin zu deuten, daß im ersteren Falle das Jod (bzw. Bromjod) der Wasseratomstoffkette ein Ende setzt, daher hemmt, während im letzteren keine H-Atome auftreten, Jod (bzw. Chlorjod) überhaupt nicht hemmen, sondern nur beschleunigen kann[1]).

Auf weitere Fragen kann nur die Ermittlung des Geschwindigkeitsgesetzes, die einen Einblick in das Reaktionsgetriebe gestatten würde, Antwort geben. Vor allem ist die Feststellung wichtig, inwieweit die jodkatalysierte Reaktion durch Sauerstoff gehemmt wird. Letzteres im Hinblick auf die von Bruner[2]) und Mitarbeitern bei der Photobromierung von Toluol gemachten Beobachtungen. Danach wird die Reaktion anfangs von Sauerstoff gehemmt, letzterer wird aber im Verlaufe der Reaktion verbraucht, und zwar unter Bildung eines kräftigen positiven Katalysators, welcher nach Aufhören der Belichtung Nachwirkung verursacht. Jodzusatz hebt die Nachwirkung auf, wodurch die Versuche reproduzierbar werden. Bruner schrieb auf Grund dieser Tatsachen dem Jod die Fähigkeit zu, Sauerstoff unter Bildung von Jodoxyden zu binden. Letztere

---

[1]) Eine neue Untersuchung von Bodenstein und Müller führt zu dem Schlusse, daß die Jodhemmung der Bromwasserstoffbildung nicht über $H + J_2 = HJ + J$ (bzw. $H + JBr = HBr + J$) verlaufen kann. Dieselbe beruht vielmehr auf einer Zurückdrängung der [Br] durch das anwesende JBr. Die Jodhemmung besteht, mit anderen Worten, in der Reaktion

$$Br + JBr = Br_2 + J,$$

die als exothermer Vorgang nach dem Nernstschen Gedankengange häufig eintreten dürfte. Die oben ausgesprochenen Vermutungen, daß das Jod in Form von JBr zugegen ist, sowie daß die Zurückbildung des letzteren sich nicht durch den Vorgang $J + Br_2 = Br + JBr$ vollziehen kann, stehen mit dieser Auffassung im Einklang.

Aus Analogiegründen wäre zu erwarten, daß auch die Chlorknallgasreaktion, falls sie eine Atomreaktion ist, durch den gleichen Mechanismus durch Jod gehemmt wird, zumal der Vorgang $Cl + JCl = Cl_2 + J$ stärker exotherm, also (nach Nernst) wahrscheinlicher ist als die entsprechende Bromreaktion. Das Nichtzutreffen dieser Folgerung ist ein wesentlicher Einwand gegen die Atomkettenformulierung der Chlorknallgasreaktion.

Schließlich ist hervorzuheben, daß $J + Cl_2 = JCl + Cl$ unwahrscheinlicher ist als $J + Br_2 = JBr + Br$: somit kann auch die Zurückbildung des Chlorjods sich nicht auf diesem Wege vollziehen.

[2]) Bull. Acad. Crac. 691 (1907); 516 (1910); 560 (1910).

Digitized by Google

Annahme erwies sich als unrichtig, nachdem Stüssel[1]) nachgewiesen hatte, daß im System $C_7H_8 + Br_2 + J_2 + O_2$ keine Jodoxyde gebildet werden. In diesem Falle scheint Jod nicht zu beschleunigen, sondern eine andere, noch nicht recht geklärte stabilisierende Wirkung auszuüben. Stüssel vermutete, daß diese Wirkung auf der Zerstörung des positiven Katalysators — also einer Hemmung — beruhe. Insofern ist also dieser Fall der Chlorknallgasreaktion gar nicht vergleichbar. Es drängt sich aber die Vermutung auf, daß die Wirkung des Jods auch hier auf einer Reduktion des hemmenden Sauerstoffs durch den entstehenden Jodwasserstoff beruhen könnte. Diese Vorstellung erfordert eine experimentelle Nachprüfung.

Es wäre auch die Feststellung interessant, inwiefern andere präparativ gebräuchliche „Chlorüberträger", wie S_2Cl_2, $FeCl_3$, PCl_5, $SbCl_5$, die Chlorknallgasreaktion beeinflussen; ferner welche Wirkung diese Substanzen wie auch Jod selbst im Dunkeln ausüben; schließlich wäre der Einfluß von Jod (sowie der anderen Chlorüberträger) auf die der Chlorknallgasreaktion so nahe verwandte Phosgenbildung im Lichte festzustellen. Eine richtige Vorstellung vom Mechanismus der Jodkatalyse kann wohl nur auf Grund solcher vergleichender Untersuchungen gewonnen werden.

Naheliegend und von entscheidender Wichtigkeit ist die Frage nach dem Einfluß des Broms.

Der Grund der Beschränkung der Wirkung auf große Quanten ist ungeklärt. Die Grenze liegt jedenfalls weit oberhalb derjenigen Quantenenergie, die zur Spaltung der Chlorjods in Atome genügt. Es kann daher auch aus diesem Grunde die Reaktion nicht auf Molekülspaltung beruhen, wie das Padoa formuliert hat. Es müßte dann die Katalyse schon bei längeren Wellen einsetzen. Möglicherweise sind die Gründe komplizierter: es könnte z. B. die Heteropolarität von $\overset{+}{J}\overset{-}{Cl}$ — im Gegensatz zum homöopolaren Charakter der Chlormolekel — eine Rolle spielen.

Desgleichen fehlt es noch an einer begründeten Erklärung für den gebrochenen Temperaturkoeffizienten der Jodkatalyse. Man kann daran denken, daß bei höherer Temperatur das Gleichgewicht $2\,JCl \rightleftarrows J_2 + Cl_2$ mehr nach rechts verschoben wird, was auch qualitativ sicher zutrifft. Inwieweit diese Verschiebung zur Erklärung der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, bei Erhöhung der Temperatur von 20° auf 30° C, bei großem Chlorüberschuß, genügt, muß durch quantitative, etwa spektrophotometrische Untersuchung dieses Gleichgewichtes, bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden.

Schließlich ist eine Untersuchung des Systems $JCl + H_2$, im Dunkeln und im Lichte verschiedener Wellenlängen, erforderlich.

---

[1]) Diplomarbeit, Hannover 1920.

Digitized by Google

10. Reaktion unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen und von α-Teilchen.

In loserem Zusammenhange mit dem Vorhergehenden sollen noch zwei interessante Arbeiten über die Chlorknallgasreaktion kurz erwähnt werden.

Nach Le Blanc und Volmer (15) vereinigen sich Chlor und Wasserstoff auch unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen. Es ist dies das einzige bekannte Beispiel einer Gasreaktion. Durch besonderen Versuch wurde festgestellt, daß es tatsächlich die Röntgenstrahlen sind, die die Reaktion auslösen, keine langwelligere Fluoreszenz des Glases. Bei der Vereinigung tritt Leitfähigkeit (Ionisation) auf, und zwar werden für je ein gebildetes Ion (bzw. Elektron) etwa 10^4 Molekeln umgesetzt, eine Zahl, die angesichts der Unsicherheit solcher Schätzungen als mit der Quantenausbeute im sichtbaren Lichte gut übereinstimmend bezeichnet werden kann. Eine andere interessante Feststellung ist die, daß die Röntgenstrahlenwirkung mit der Lichtempfindlichkeit — also dem Reinheitsgrade und dem Sauerstoffgehalt — Hand in Hand zu gehen scheine. Demnach wären in diesem Falle dieselben Hemmungswirkungen vorhanden, wie im sichtbaren Lichte. Die seinerzeit von Bodenstein (2) für die photochemische Vereinigung aufgestellte Reaktionsfolge, darunter auch das Abfangen des Elektrons durch Sauerstoff, könnte in diesem Falle wohl zutreffen. Die qualitative Analogie und nur quantitative Verschiedenheit der Anregung und der vollständigen Ionisierung treten darin deutlich zutage.

Ob das empirische Gesetz der Chlorknallgasreaktion, das ja auch aus dem Elektronkettenschema ableitbar ist, in diesem Falle Anwendung findet, ist nicht bekannt, da der zeitliche Verlauf der Reaktion noch nicht verfolgt worden ist.

Hingegen wurde die Vereinigung stöchiometrischen Chlorknallgases unter dem Einfluß von α-Teilchen kinetisch untersucht: Bodenstein und Taylor (3). Die Reaktionsgeschwindigkeit befolgt die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{\alpha_{abs.}[Cl_2]}{p}$$

Setzt man hier $\alpha_{abs.} \simeq \alpha_0[Cl_2]$ und deutet die umgekehrte Proportionalität mit dem Gesamtdruck p als $\frac{1}{[O_2]}$, dann bekommt die Gleichung die Form:

$$\frac{dx}{dt} = k'\alpha_0\frac{[Cl_2]^2}{[O_2]}$$

analog dem Gesetze im sichtbaren Licht, wo $J_{abs.} = k_0 J_0[Cl_2]$. In diesem Falle ist aber noch unentschieden, ob das Gesetz der zweiten Ordnung nicht die Form hat

$$\frac{[H_2][Cl_2]}{[O_2]}$$

Digitized by Google

Letztere Möglichkeit gewinnt an Wahrscheinlichkeit im Hinblick auf die Tatsache, daß durch die Wirkung von α-Teilchen auch der Wasserstoff aktiviert wird, und zwar unter Bildung von Hyzon, H_3. Versuche mit wechselnden Konzentrationen könnten den Einfluß jedes einzelnen Gases ermitteln lassen.

Die hier geschätzte Ionenausbeute beträgt etwa 2000 Molekeln für jedes gebildete Ion.

Bemerkenswert ist, daß in beiden letztangeführten Fällen Andeutungen für Sauerstoffhemmung vorhanden sind; der Verbrauch des Sauerstoffs unter Wasserbildung erfolgt also weit langsamer.

IV. Vergleich der Bildungsmechanismen der Halogenwasserstoffe

Die Bildungsgeschwindigkeitsgesetze der Halogenwasserstoffe:

a) $k\frac{[H_2][Cl_2]}{[O_2]}$ (dunkel) und $\frac{k\,J_0[H_2][Cl_2]^2}{k'[H_2][O_2]+k''[Cl_2]}$ (Licht)

b) $\frac{k(J_0^{1/2})[H_2][Br_2]^{1/2}}{k'+\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$ (dunkel und Licht)

c) $k[H_2][J_2]$

führen auf Grund ihrer Ableitungen zu der Vorstellung, daß nur die Bromwasserstoffbildung eine Atomreaktion sei; die HCl- und die HJ-Bildung verlaufen nicht über Atome. Es soll versucht werden, diese zunächst befremdende Tatsache durch gewisse Annahmen über die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen zu erklären.

Damit ein Atomkettenmechanismus (nach Nernst) zustande kommt, müssen zwei Arten von Reaktionen mit merklicher Geschwindigkeit eintreten können:

$$1.\ H + X_2 = HX + X$$
$$2.\ X + H_2 = HX + H$$

worin mit X das Halogen bezeichnet wird. Es ist erforderlich, daß beide Vorgänge mit hinreichender Häufigkeit stattfinden, sonst kann sich die Bildung von HX nicht über Atome vollziehen.

Über die Geschwindigkeiten der Atomreaktionen der drei Halogene

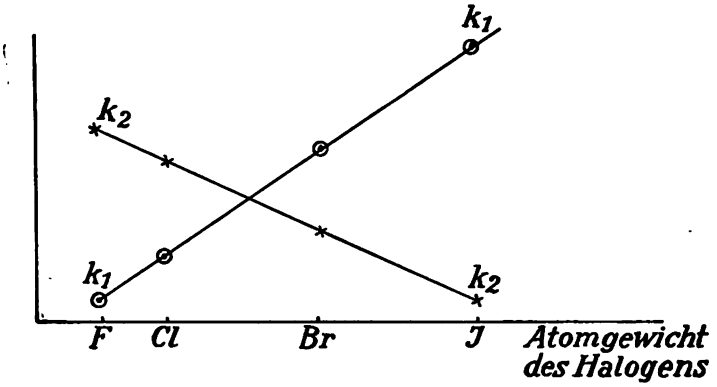
$$1.\ a)\ H + Cl_2 = HCl + Cl$$
$$b)\ H + Br_2 = HBr + Br$$
$$c)\ H + J_2 = HJ + J$$
$$2.\ a)\ Cl + H_2 = HCl + H$$
$$b)\ Br + H_2 = HBr + H$$
$$c)\ J + H_2 = HJ + H$$

Digitized by Google

seien nun die Annahmen gemacht:

$$\text{I. } k_{1a} < k_{1b} < k_{1c}$$
$$\text{II. } k_{2a} > k_{2b} > k_{2c}$$

was sich (qualitativ) durch folgendes Diagramm veranschaulichen läßt:



Dann ist ersichtlich, daß die Bedingungen für das Zustandekommen der Atomkette gerade beim mittleren Halogen (Brom) am günstigsten liegen. Beim Chlor und beim Jod verläuft zwar die eine Kettenreaktion schneller, dagegen besitzt die andere keine genügende Geschwindigkeit: in diesen Fällen kann sich daher keine Atomkette entfalten. Im allgemeinen können Atom- und Molekülreaktionen nebeneinander herlaufen. Nur im günstigsten Falle jedoch tritt erstere gegenüber der letzteren so stark in den Vordergrund. Extrapolierend kommt man zu dem Schlusse, daß auch die Fluorwasserstoffbildung nicht über Atome verlaufen kann.

Die Wärmetönungen der Atomelementarprozesse berechnen sich zu:

1. a) + 43; b) + 35; c) + 32
2. a) + 2; b) − 18; c) − 31

Diese Werte sind infolge der Unsicherheit der eingesetzten Bildungswärmen nur roh. Sie zeigen nur, daß 1) die Wärmetönungen der Reaktionen 1. ungefähr gleich sind; das kommt daher, weil hier die Dissoziationswärme von X_2 und die Bildungswärme von HX eingehen, welche antibath sind; und 2) daß die Wärmetönungen der Reaktionen 2. mit steigendem Atomgewicht des Halogens sinken.

Für die Gleichgewichtskonstanten ergibt sich daraus, wenn k′ die Geschwindigkeitskonstante der umkehrenden Reaktion bedeutet:

$$\text{A. } \frac{k_{1a}}{k'_{1a}} \approx \frac{k_{1b}}{k'_{1b}} \approx \frac{k_{1c}}{k'_{1c}}$$

$$\text{B. } \frac{k_{2a}}{k'_{2a}} > \frac{k_{2b}}{k'_{2b}} > \frac{k_{2c}}{k'_{2c}}$$

Digitized by Google

Ein Widerspruch gegen die gemachten Annahmen I und II ist darin nicht enthalten. Es müßte

$$k'_{1a} < k'_{1b} < k'_{1c}$$

sein, wogegen sich nichts einwenden läßt. Bezüglich der weit wichtigeren Geschwindigkeitskonstanten k_2' führt die Verknüpfung der Ungleichungen II. und B. zu keinen bestimmten Schlüssen.

Es müssen Wege gesucht werden, um für den Vergleich der hier angeführten Geschwindigkeitskonstanten sichere experimentelle Anhaltspunkte zu gewinnen.

V. Zusammenfassung

1. Die vorhandenen Arbeiten über die Chlorknallgasreaktion im Lichte und im Dunkeln werden unter einheitlichen Gesichtspunkten kritisch besprochen. Die Ergebnisse und Theorien werden mit den Tatsachen der anderweitigen Halogenreaktionen verglichen. Es wird versucht, über den Mechanismus der Reaktion auf theoretischem Wege Schlüsse zu ziehen.

2. Das empirische Gesetz der Chlorknallgasvereinigung im Lichte lautet:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k J_0 [Cl_2]^2 [H_2]}{k' [H_2][O_2] + k'' [Cl_2]}$$

Auf diese Form lassen sich die verschiedenen, vielfach einander widersprechenden experimentellen Beobachtungen gemeinsam zurückführen.

3. Die Atomkettenformulierung der Chlorwasserstoffbildung im Lichte und im Dunkeln wird, da sie zu vielfachen Widersprüchen mit der Erfahrung führt, abgelehnt. Diese Widersprüche werden eingehend erörtert; sie liegen in den Erscheinungen der Sauerstoffhemmung, der Abhängigkeit von der Lichtintensität, dem Gesetz für niedrige Wasserstoffkonzentrationen, dem Temperaturkoeffizienten, der Jodkatalyse u. a.[1])

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Zwei weitere Einwände gegen die Atomkettenformulierung der Chlorknallgasreaktion sind aus den Arbeiten von Bonhoeffer über aktiven (atomaren) Wasserstoff zu folgern (Z. phys. Ch. **113**, 199 (1924); **116**, 391 (1925), **119**, 385 (1926); Z. El. Ch. **31**, 521 (1925):

1. Sauerstoffzusatz erhöht die Konzentration der freien Wasserstoffatome, indem er deren Rekombination verhindert. Die Göhringschen Reaktionen (siehe S. 30) $H + O_2 = HO_2$; $H + HO_2 = H_2 + O_2$ — laufen hingegen auf eine Förderung der Rekombination hinaus; Sauerstoff müsste danach die [H] herabdrücken, was den Beobachtungen widerspricht.

2. Die Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ findet im aktiven Wasserstoff bei HCl-Zusatz statt. Chlorwasserstoff müsste daher die Chlorknallgasreaktion hemmen, falls diese über H-Atome verliefe (analog der HBr-Bildung), und zwar ergäbe z. B. das Atomkettenschema der Dunkelreaktion (s. S. 32): 1. $Cl_2 = 2Cl$; 2. $Cl + H_2 = HCl + H$;

Digitized by Google

4. Die Bedingungen der Sauerstoffhemmung werden dahin verallgemeinert, daß wirkliche Atomreaktionen durch Sauerstoff nicht, zumindest nicht stark (nach einem $\frac{1}{[O_2]}$-Gesetze) gehemmt werden können.

5. Der von Coehn und Jung gegebenen Theorie der Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck und von der Wellenlänge wird eine Vorstellung vorgezogen, in deren Rahmen die Grenzwellenlänge als stetige Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes angesehen wird. Die Erklärung für die Rolle des Wassers ist nicht in chemischen Kettenreaktionen zu suchen, die widerlegt werden, sondern in physikalischer Beeinflussung der Aktivierungsvorgänge. Die Wellenlänge ist sowohl für die Geschwindigkeit der Aktivierung (und der primären Abklingung) ausschlaggebend, als auch für das Maß der Zerstreuung bereits aktiver Teilchen.

6. Das empirische Gesetz der Lichtreaktion wird aus einem verallgemeinerten Schema abgeleitet, in dem angeregte und aktive Molekeln unterschieden werden. Als verbindendes Kettenglied ist im Anschluß an Bodenstein (3) das Primärteilchen HCl′ angenommen worden. Die Anwendung dieser Formulierung führt zu keinen Widersprüchen mit der Erfahrung.

Das Gesetz der Dunkelreaktion kann aus einem Schema abgeleitet werden, in dem die HCl′-Kette und nur eine Art von energiereichen Chlorteilchen vorkommen.

7. Die Erfassung der Chlorknallgasreaktion hat weitere atomtheoretische und experimentelle Untersuchungen zur Voraussetzung. Zur Klärung einzelner Fragen geeignet erscheinende Versuche wurden an den entsprechenden Stellen angegeben.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

---

3. $H + Cl_2 = HCl + Cl$; 4. $Cl + O_2 = ClO_2$ und 5. $H + HCl = H_2 + Cl$ die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{4\,k_1 k_2}{k_4} \cdot \frac{[H_2]\,[Cl_2]}{[O_2]} \cdot \frac{k_2/k_5}{k_3/k_5 + \frac{[HCl]}{[Cl_2]}}.$$

Das widerspricht jedoch wiederum der Erfahrung.

Digitized by Google

Literatur

(1) Bodenstein u. Dux, Z. phys. Ch. **85**, 297 (1913).
(2) Bodenstein, Z. phys. Ch. **85**, 329 (1913).
(3) Bodenstein u. Taylor, Z. El. Ch. **22**, 53 (1916).
(4) Bodenstein u. Taylor, Z. El. Ch. **22**, 202 (1916).
(5) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. 1855—1859; Ostwalds Klassiker Nr. 34, 38. Abh. II, III, IV.
(6) Burgess u. Chapman, Journ. Chem. Soc. **89**, 2; 1399 (1906).
(7) Chapman u. Mac Mahon, Journ. Chem. Soc. a) **95**, I, 135 (1909); b) **95**, I, 959 (1909); c) **95**, II, 1717 (1909).
(8) Chapman u. Underhill, Journ. Chem. Soc. **103**, 1; 496 (1913).
(9) Chapman u. Whiston, Journ. Chem. Soc. **115**, 2; 1264 (1919).
(10) Chapman, Mrs. M. C. C. u. D. L. L., Journ. Chem. Soc. **123**, 3062 (1923).
(11) Coehn u. Tramm, Ber. **56**, I, 458 (1923).
(12) Coehn u. Jung, Ber. **56**, I, 696 (1923).
(13) Coehn u. Jung, Z. phys. Ch. **110**, 705 (1924).
(14) Göhring, Z. El. Ch. **27**, 516 (1921).
(15) Le Blanc u. Volmer, Z. El. Ch. **20**, 494 (1914); Volmer, daselbst, Fußnote.
(16) Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes (1918) S. 133; Z. El. Ch. **24**, 335 (1918).
(17) Padoa u. Butironi, Atti delle R. Accad. dei Lincei (1916); Gazz. Chim. Ital. **47**, II, 6 (1917).
(18) Padoa, Gazz. Chim. Ital. **51**, 1, 193 (1921).
(19) Sachtleben, Dissertation Hannover (1914).
(20) Stern u. Volmer, Z. wissensch. Photogr. **19**, 275 (1920).
(21) Weigert, Z. phys. Ch. **106**, 407 (1923).
(22) Weigert u. Kellermann, Preuß. Akad. Math.-Phys. (1922) S. 315; Z. El. Ch. **28**, 456 (1922); Z. phys. Ch. **107**, 1 (1923).

Die im Text eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Nummern dieses Verzeichnisses; darin sind nur die am häufigsten zitierten, unmittelbar auf die Chlorknallgasreaktion bezüglichen Arbeiten zusammengestellt. Die übrigen Literaturstellen sind im Text in Fußnoten angegeben.

Digitized by Google

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie

herausgegeben von **Professor Dr. A. Eucken, Breslau**

Band 18 Heft 12

[Schlußheft des Bandes]

Serie A und B

Über die Härte anorganischer Verbindungen und die der Elemente

von

Dr. Ernst Friederich

Mit 4 Figuren im Text

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1926

Digitized by Google

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright, 1926, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Gedruckt bei A. W. Hayn's Erben in Potsdam

Digitized by Google

Inhalt

Seite

I. Einleitung: Absolute Härte, Ritzhärte, Fließdruck 5
II. Bisherige Untersuchungen über Gesetzmäßigkeiten bei der Härte 7
III. Übersicht über die Härtezahlen einfacher Stoffe:
1. Oxyde 10
2. Niedere Oxyde 10
3. Nitride 10
4. Karbide 11
5. Silizide 11
6. Boride 11
IV. Eigene Untersuchungen über Regelmäßigkeiten bei der Härte:
1. Der Haupteinfluß der Wertigkeit 12
2. Die Funktion $F_1 = \frac{\text{Wertigkeit}}{\text{Atomvolumen}}$ 14
3. Prüfung der Funktion F_1 an 147 Mineralien. Härte von Molekülgittern und Ionengittern 17
4. Die Härtefunktion $F_2 = \frac{(\text{Wertigkeit})^2}{(\text{Atomvolumen})^{2/3}}$ 24
5. Absolute Härte und Werte der Härtefunktion F_2 für eine Reihe von Verbindungen 25
6. Die Härte als Wirkung der elektrostatischen Anziehung der Atome 27
7. Bemerkung über die Härte des Glases 30
V. Die Härte der Metalle 31
VI. Härte und metallische Leitfähigkeit:
1. Freie und gebundene Elektronen in Metallen 34
2. Die Härte der Mischkristalle 40
3. Bemerkung über die Ursache der Härte des Stahls 42
VII. Zusammenfassung. 43

Digitized by Google

Digitized by Google

I. Einleitung

Absolute Härte, Ritzhärte, Fliessdruck

Nach Heinrich Hertz[1]) ist als Härte diejenige als Druck zu messende Eindringungsbeanspruchung anzusehen, die gerade notwendig ist, um die Elastizitätsgrenze zu überschreiten. Dieser Vorgang kann nun erfahrungsgemäß bei verschiedenen Körpern in zweierlei Weise stattfinden; er führt bei spröden Körpern zum Bruche, bei geschmeidigen zur Anpassung. Das verschiedene Verhalten erfordert zunächst verschiedene Bestimmungsmethoden; aber es ist auch von vornherein nicht zu entscheiden, ob nicht auch die Gesetzmäßigkeiten dieser Eigenschaft in den beiden Fällen verschiedene sein können. Aus diesen Gründen wurde wohl meist die Härte dieser beiden Reihen von festen Stoffen getrennt behandelt und untersucht, woran zunächst auch hier festgehalten sei.

Die Theorie der Härtemessung der spröden Körper ist von Heinrich Hertz ausgearbeitet worden, und hiernach hat F. Auerbach für die Messung der Härte dieser Körper ein Verfahren ausgearbeitet und mannigfach erprobt. Die nach diesem Verfahren gemessenen Härten werden als Druck in kg für 1 qmm angegeben und als „absolute Härten" bezeichnet. Das Verfahren besteht kurz darin, daß eine Kugel (Linse) aus dem zu prüfenden Stoff gegen eine Platte aus demselben Stoff mit langsam steigendem Druck gepreßt wird, bis in der Platte ein kreisrunder Sprung sich bildet. Aus der Größe der Fläche und dem angewandten Druck berechnet man nach den Hertzschen Formeln die Härte, d. h. den zum Bruch erforderlichen Druck für 1 qmm. Näheres ist z. B. in Winkelmanns Handbuch in dem von Auerbach selbst geschriebenen Abschnitte nachzulesen.

Die Bestimmung der absoluten Härte ist jedoch sehr zeitraubend und schwierig, und deshalb liegen bisher nur recht wenige Messungen vor. Für größere Vergleiche und Untersuchungen der bisher aufgeführten Härtebestimmungen ist man daher immer noch auf das jetzt mehr als 100 Jahre alte Verfahren von Mohs angewiesen, nach dem unzählige Härtebestimmungen vor allem der Mineralien ausgeführt und in der bekannten Skala angegeben sind[2]).

---

[1]) H. Hertz, „Über die Härte der Körper", Verhandl. d. Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1—4 (1882), 67.

[2]) Siehe z. B. das Lehrbuch der Physik von Chwolson I, 696 und die mineralogischen Lehrbücher, z. B. das von Niggli 1920, 180.

Digitized by Google

Das Verfahren von Mohs besteht darin, zu versuchen, mit einer Reihe von Körpern, die als Skala dienen, den zu prüfenden Körper zu ritzen und festzustellen, von welchem dieser Körper er gerade deutlich geritzt wird. Auf diese Weise kann man von seiner Härte feststellen, daß sie zwischen den Härten zweier gut bekannter Stoffe liegt. Es ist besonders darauf hinzuweisen, daß die Tatsache des Ritzens, d. h. der Zerstörung des Gitters des einen Stoffes mit dem Gitter eines anderen Stoffes, der im wesentlichen hierbei unversehrt bleibt, für die Härtebestimmung vorliegen muß. Der Gradwert der Härtezahlen nach Mohs in dem Maße der absoluten Härte nach Auerbach, d. h. in kg für 1 qmm, geht hervor aus den Werten der Härte der Stoffe der Mohsschen Skala nach den Messungen von Auerbach, die z. B. in Winkelmanns Handbuch I, S. 866, angegeben sind.

Es sei erwähnt, daß man Vorrichtungen gebaut hat, die gestatten, die Ritzhärte genau zu messen (Martens); es wird hierbei mit gleichbleibender Belastung eine Diamantspitze über den zu prüfenden Körper gezogen und die Ritzbreite gemessen, oder es wird die Belastung der Nadel, die zur Erzielung gleicher Ritzbreiten erforderlich ist, ermittelt. Näheres ist an anderer Stelle nachzulesen, z. B. in der zusammenfassenden Arbeit von G. Berndt[1]), die einen guten Überblick gibt über den derzeitigen Stand der technischen und wissenschaftlichen Härtemeßverfahren.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich in erster Hinsicht auf die spröden Körper. Bei den geschmeidigen Stoffen liegen infolge ihres abweichenden Verhaltens gegenüber Eindringungsbeanspruchung andere Verhältnisse vor. Bei ihnen findet bei der Härteprüfung keine vollständige Trennung der Teilchen statt, sondern die Teilchen weichen nach den Seiten hin aus. Sie verbleiben aber im Gitterverbande mit den anderen Teilchen. Bei ihnen findet also nur eine Vergrößerung der Entfernung der Teilchen von ihren nächsten Nachbarn statt. Sie befinden sich aber zum Schlusse im wesentlichen in dem gleichen Gitterabstande wie vorher. Die Teilchen bewegen sich also zwar von ruhenden oder langsamer sich bewegenden weg, sie bleiben aber immer in einem gewissen Anziehungsbereich der Nachbarteilchen. Aus diesem Grunde könnte man zunächst annehmen, daß andere Gesetzmäßigkeiten gelten. Auerbach[2]) hat jedoch gezeigt, daß bei Messung der Härte der geschmeidigen Stoffe als absolute Härte der Druck für die Flächeneinheit sich einem konstanten Endwert nähert, den er der Rechnung zugrunde legt. Auf diese Weise ist die absolute Härte einer Reihe von Metallen gemessen worden.

---

[1]) G. Berndt, Monatsblätter des Berliner Bezirksvereins Deutscher Ingenieure, 1920, 77.

[2]) Winkelmanns Handbuch I, 866.

Digitized by Google

Man kann jedoch bei einer Reihe geschmeidiger Stoffe auch auf andere Weise zu Angaben über ihre Härte gelangen. Man kann als Härte im Sinne der obigen Ausführungen den Druck ansehen, der gerade ausreichend ist, um Teilchen, Atome, im Gitter um eine Abstandseinheit weiterzuschieben.

Die Härte wäre so im Sinne der obigen Begriffsbestimmung der Grenzdruck, bei dem die Teilchen des Stoffes gerade beginnen, sich in Bewegung zu setzen. Diese Größe wird in kg für 1 qmm gemessen und als Fließdruck bezeichnet. Messungen der Fließdrucke einer ganzen Reihe von Stoffen sind von verschiedenen Forschern ausgeführt worden. Bemerkenswert unter diesen Arbeiten ist besonders die von Kurnakow und Zemczuzny[1]), in der gezeigt wird, daß tatsächlich die Fließdrucke und die nach Brinell gemessenen „Härten" proportional sind. Bei dem letztgenannten Verfahren wird der Druck gemessen, der erforderlich ist, um bei geschmeidigen Körpern, insbesondere Metallen, einen bleibenden Eindruck zu hinterlassen. Da hierbei das Metall zur Seite gedrückt wird, so muß die Härte nahezu dem Druck gleich sein, der das Metall zum Nachgeben, zum Fließen bringt, d. h. dem Fließdruck[2]), wie dies zuerst von N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny ausgesprochen wurde. Die Härte der geschmeidigen Körper ist also genügend als Begriff festgelegt und auch durch den Versuch mit genügender Genauigkeit bestimmbar. Man muß sich jedoch vor Augen halten, daß die beiden Begriffsbestimmungen der Härte der spröden und der geschmeidigen Stoffe sich nicht vollständig decken.

II. Bisherige Untersuchungen über Gesetzmässigkeiten bei der Härte

Es sei nun die weitere Entwicklung der Forschung, und zwar vor und nach diesen grundlegenden Arbeiten von Hertz und von Auerbach, betrachtet. Unter den Physikern, die sich nach Hertz mit der sonst so wenig behandelten und doch so allgemeinen, wenn nicht allgemeinsten Eigenschaft der Körper, der Härte, befaßten, ist besonders J. R. Rydberg[3]) zu nennen. Er suchte die Härte der Elemente in Beziehung zu bringen zum periodischen System und machte bereits auf den gleichmäßigen Verlauf der Kurven der Schmelzpunkte und der Härten und anderer Eigenschaften aufmerksam. Was Rydberg vorschwebte war, auf diesem Wege zu einem „allgemeinen Studium der Materie" zu gelangen, worin er allerdings nicht hierbei, sondern später auf optischem Gebiet so bedeutungsvolle Erfolge zu verzeichnen hatte.

---

[1]) N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuzny, Zeitschr. f. anorg. Chem. **64** (1909), 174.

[2]) N. S. Kurnakow u. S. F. Zęmczuzny, ebenda, S. 178.

[3]) J. R. Rydberg, „Die Härte der einfachen Körper", Zeitschr. f. phys. Chem. **33** (1900), 353.

Digitized by Google

Rydberg sprach auch zuerst aus, daß die Dichte, die Ausdehnung, die Atomwärme, der Schmelzpunkt, die Schmelzwärme, der Siedepunkt und die meisten elastischen Eigenschaften als „Kohäsionsgruppe" der Eigenschaften ähnlich wie die Härten sich verhalten müßten.

Ausführlicher wurde dann später von W. Biltz[1]) diese Gleichläufigkeit der Reihen der Schmelzpunkte mit denen der Härte untersucht. Pöschl[2]) weist hin auf die gegenseitige Abhängigkeit der Kristallgitter, der Dichte und der Härte. Er spricht auch aus, daß die größere Dichte und die höhere Symmetrie die Härte erhöhen.

Über die Begriffsbestimmung des Fließdrucks und die Faktoren, insbesondere die Fließgeschwindigkeit, die seine Größe bedingen, siehe insbesondere die neue Veröffentlichung von A. Geller[3]).

Bereits im Jahre 1868 hat Schrauf bei Mineralien eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten gefunden[4]). Sie sind Unterfälle einer allgemeineren Gesetzmäßigkeit, die in dieser Arbeit später aufgestellt wird, und seien deshalb kurz erwähnt.

1. Die Härte allotroper Körper ist deren Dichte proportional.

Beispiele: Aragonit, Kalkspat und Rutil, Brookit und Anatas.

2. Reguläre Substanzen von chemisch analoger Zusammensetzung zeigen Härtegrade, die für die betreffende Reihe dem Atomvolumen umgekehrt proportional sind.

Beispiele: PbS, CdS, ZnS, MnS, FeS.

3. Für Reihen chemisch und kristallographisch isomorpher Substanzen ist die Härte dem Atomvolumen (und Kristallvolumen) umgekehrt proportional und bilden die Differenzen parallel laufende Reihen.

Beispiele: Arsen, Antimon, Wismut.

Die Gültigkeit einer allgemeinen Beziehung hat Kenngott[5]) bereits im Jahre 1852 behauptet. Er hat den Satz aufgestellt, die Härte sei umgekehrt proportional der „Atomdistanz", also der dritten Wurzel aus dem Atomvolumen.

Im Jahre 1873 wurde von Bottone[6]) ein ähnlicher Versuch gemacht. Er definierte die Härte der Elemente als die Anzahl von Atomen im Kubikzentimeter. Er gibt in seiner Veröffentlichung, deren Ergebnisse z. B. auch in Winkelmanns Handbuch übergegangen sind, eine Gegenüberstellung von durch Versuch bestimmten Härtezahlen und den berechneten Atomkonzentrationen, die geradezu eine verblüffende Übereinstimmung zeigen. Was

---

[1]) W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochem. **19** (1913), 613.
[2]) V. Pöschl, „Die Härte der festen Körper", Dresden 1909.
[3]) A. Geller, Zeitschrift für Kristallographie **32** (1925), 395.
[4]) W. Ostwald, „Stöchiometrie", S. 930 u. Pogg. Ann. 134 (1860), 417.
[5]) W. Ostwald, „Stöchiometrie", S. 930.
[6]) Bottone, Chemical News **27** (1873), 215.

Digitized by Google

jedoch von dieser Arbeit zu halten ist, geht daraus hervor, daß der Verfasser mit dem damals noch als zweiwertig angenommenen Indium, d. h. mit dem Atomgewicht von etwa 76, ebenfalls eine gute Übereinstimmung erhält, während dreiwertiges Indium gänzlich aus der Reihe herausfällt. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Bottone sind also mit Vorsicht zu betrachten. Siehe über ihn auch: Meyer, Theorien der Chemie I „Die Atome und ihre Eigenschaften" S. 136. Der Gedanke an und für sich hat jedoch offenbar etwas Richtiges. Später hat ihn Benedicks[1]) wieder aufgegriffen. Die Beziehung ist an nichtmetallischen Stoffen offenbar nicht geprüft worden.

Verschiedene andere Arbeiten über Härtemessungen seien hier übergangen, da sie keinerlei theoretischen Fortschritt bringen und diese Abhandlung keineswegs erschöpfend sein soll. Es sei in dieser Hinsicht verwiesen auf das Buch von V. Pöschl, die Arbeit von G. Berndt, die beide bereits erwähnt wurden, sowie auf eine neuere Arbeit von A. Reis und L. Zimmermann „Untersuchung über die Härte fester Stoffe und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution[2]"), in der Härteuntersuchungen einer großen Zahl von Salzen und organischen Körpern mitgeteilt werden.

Dies ist ungefähr der Stand unserer derzeitigen Kenntnisse über die Härte.

III. Uebersicht über die Härtezahlen einfacher Stoffe

Mangels genügender Bestimmungen nach Auerbach und angesichts der Schwierigkeit der Ausführung solcher mußte im folgenden bei Neubestimmungen zunächst die Ritzhärte in der Skala nach Mohs angegeben werden, der bekanntlich nur der Wert einer Reihenfolge zukommt und dies sogar noch mit der Einschränkung, daß diese Reihenfolge von der Art der Prüfung nicht unabhängig ist, wenn auch wohl nur in seltenen Fällen.

Zunächst sei der für die eigenen Untersuchungen hauptsächlich benutzte Tatsachenstoff, d. h. die Ritzhärten nach Mohs der am meisten hier betrachteten anorganischen Verbindungen aus eigenen Messungen[3]), Neubestimmungen und aus Angaben im Schrifttum übersichtlich zusammengestellt.

Alle Zahlen beziehen sich auf Zimmertemperatur. Die Frage der Abhängigkeit mechanischer Eigenschaften von der Temperatur ist noch allzusehr im Flusse, als daß man hierüber etwas Allgemeingültiges aussagen könnte; aber es ist bereits nach einigen neueren Arbeiten als sehr wahrscheinlich anzusehen, daß die Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaften bei den Ionen- und auch wohl den Atomgittern, zumal in größerem Ab-

[1]) C. Benedicks, Zeitschr. f. phys. Chem. **36** (1901), 529.

[2]) A. Reis u. L. Zimmermann, Zeitschr. f. phys. Chem. **102** (1922), 298.

[3]) E. Friederich und L. Sittig, Verschiedene Arbeiten in der Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 1925.

Digitized by Google

stande vom Schmelzpunkt, gering ist, während er bei den Molekülgittern groß ist. Die hier angestellten Untersuchungen handeln zunächst hauptsächlich von Ionengittern und Atomgittern, so daß diese Frage eine geringe Rolle spielt.

Viele von den genannten Verbindungen sind nur deshalb angeführt, um zu zeigen, daß sie nichts Besonderes bieten in bezug auf die Härte; aber sie erhöhen dadurch den Wert der Zahlen für die anderen einfachen Verbindungen, die in späteren Untersuchungen zugrunde gelegt werden.

1. Härte der Oxyde

BeO	ritzt Quarz, aber nicht Rubin.
MgO	zwischen Feldspat und Quarz.
Sc_2O_3	—
Y_2O_3	geschmolzen, wird von Quarz geritzt.
La_2O_3	—
Yb_2O_3	geschmolzen, wird von Quarz geritzt.
ZrO_2	geschmolzen, ritzt Quarz, aber nicht Topas.
CeO_2	Sinterkörper, ritzt Glas nicht.
ThO_2	kristallisierter Sinterkörper, ritzt Orthoklas, aber nicht Quarz, also 6,5.

2. Härte der niederen Oxyde

Ti_xO_y	geschmolzen, ritzt gerade noch Apatit, aber nicht mehr Orthoklas.
Ce_2O_3	geschmolzen, Härte 5, wird gerade noch von Apatit geritzt.
V_2O_3	geschmolzen, ritzt Apatit, aber nicht mehr Orthoklas.
Nb_2O_3	geschmolzen, zwischen Feldspat und Quarz.
Ta_xO_y	nicht einheitlich, darum nicht untersucht.
WO_2	geschmolzen, ritzt gerade noch Apatit, nicht mehr Orthoklas.

3. Härte der Nitride

BN	ritzt als gebrannter Stab Glas nicht, amorph, sehr weich.
ScN	ritzt Quarz, Topas nicht.
Si_3N_4	als gebrannter Stab sehr weich, scheint als Pulver Quarz nicht zu polieren.
TiN	geschmolzene Stelle eines Sinterstabes, ritzt Topas, wird von Korund stark abgeschliffen. Geschmolzenes TiN (wohl etwas kohlehaltig) ritzt nach Moissan Rubin und schleift langsam Diamant.
ZrN	Sinterstab, ritzt Topas nicht.
VN	ritzt Korund tief, Härte 9—10.
NbN	Härte 8.
TaN	schwer festzustellen, als Sinterstab zu weich, in hoch erhitztem Zustand unbestimmte Zusammensetzung.

Digitized by Google

4. Härte der Karbide

BC	„wie Graphit."
B_6C	„9—10."
SiC	„9—10."
TiC	größer als 8.
ZrC	größer als 8.
HfC	noch nicht bekannt.
ThC_2	wird von Quarz geritzt (die gegenüber den vorher genannten Karbiden abweichende Formel ist zu beachten).
VC	9—10.
TaC	9—10.
Cr	mit 3% Kohlenstoff, ritzt Korund nach Moissan; diese Angabe wurde bestätigt.
Cr_3C_2	„ritzt den Topas, aber nicht mehr den Korund."
CCr_4	„ritzt mit Leichtigkeit Glas, viel schwerer aber Quarz."
MoC	Härte zwischen 7 und 8.
WC	„Härte 9."
W_2C	„ritzt noch den Korund."

5. Härte der Silizide nach Hönigschmid[1])

$TiSi_2$	Härte liegt zwischen 4 und 5.
$ZrSi_2$	besitzt Flußspathärte.
V_2Si	die Kristalle ritzen leicht Quarz.
Cr_3Si	ritzt Glas, aber nicht Quarz.
Cr_2Si	ritzt Quarz und Korund mit der größten Leichtigkeit.
Cr_3Si_2	ritzt Glas, nicht aber den Quarz.
Mn_2Si	die Kristalle ritzen Glas, jedoch nicht den Quarz.
MnSi	ritzt den Topas, nicht aber den Korund.
FeSi	ritzt noch leicht den Quarz, nicht mehr aber den Korund.
$FeSi_2$	seine Härte liegt zwischen 4 und 5.

6. Härte der Boride[2])

SiB_6	(nach Moissan und Stock) Härte 9—10.
TiB	Sinterstab, ritzt Korund tief, wird von der Schmirgelscheibe mehr angegriffen als ZrB.
ZrB	Sinterstab, ritzt Korund, weniger splittrig als TiB, wird von der Schmirgelscheibe kaum angegriffen.
VB	Härte größer als 9, wird von der Schmirgelscheibe angegriffen.

[1]) Hönigschmid, Karbide und Silizide, Halle, 1914.

[2]) Z. T. nach nicht veröffentlichten Untersuchungen d. Verf. Die Formeln sollen keine Verbindungen bezeichnen.

Digitized by Google

IV. Eigene Untersuchungen über Regelmässigkeiten bei der Härte

1. Der Haupteinfluss der Wertigkeit

Die folgenden mitgeteilten eigenen Untersuchungen gründen sich auf die obigen Angaben der Härte einer ganzen Reihe einfach zusammengesetzter anorganischer Verbindungen, sowie auf einige andere genügend bekannte.

Eine Einschränkung der zu betrachtenden Stoffe muß sofort gemacht werden. Pöschl[1]) erwähnt bereits S. 69 seines Buches, daß Gips und Talk nur deshalb eine so geringe Härte haben, weil die Spaltbarkeit sehr groß ist. Dies gilt auch für den Graphit, der im Vergleich zum Diamant eine so geringe Härte hat. Heute weiß man, daß der Abstand der Atome in einer Richtung von den Nachbaratomen beim Graphit größer ist. Bei derartigen Verbindungen, wofür noch mehr Beispiele anzugeben wären, ist wohl eine Auffindung von Gesetzmäßigkeiten bei der Härte kaum möglich; sie scheiden aus bei den folgenden Betrachtungen.

Es ist die Frage aufzuwerfen, ob überhaupt die Härte in Anbetracht der Spaltbarkeit eine genau zu erfassende und zu vergleichende Eigenschaft der festen Stoffe ist. Der Zusammenhang zwischen Härte und Spaltbarkeit ist ausführlicher behandelt durch J. L. C. Schroeder v. d. Kolk[2]).

Jedenfalls ergibt sich aus diesen Überlegungen zum mindesten, daß nur Stoffe von gleicher Beschaffenheit nach möglichst vielen Richtungen für Härteuntersuchungen in Betracht kommen, d. h. also Stoffe höchster Symmetrie, im allgemeinen also Stoffe, die im regulären System kristallisieren.

Es kommen also in ganz ähnlicher Weise wie in der früheren Untersuchung über den Schmelzpunkt[3]) zunächst nur die Verbindungen der Formel A_1B_1 in Betracht, d. h. alle binären Halogenide, Oxyde, Sulfide, Selenide, Nitride, Karbide, wobei nur die berücksichtigt werden, die regulär kristallisieren. Die Härten sind zunächst alle nach der Mohsschen Skala angegeben, unter Härte ist die Ritzhärte zu verstehen. Sie ist bei Zimmertemperatur bestimmt. Ob es nicht richtiger wäre, die Härte in der Nähe des absoluten Nullpunktes oder vor dem Schmelzpunkt zu bestimmen, sei später erörtert. Es blieb hier jedoch keine Wahl, da derartige Bestimmungen nicht vorliegen und auch kaum ausführbar sind. Immerhin kann man annehmen, daß die meisten dieser Verbindungen, die fast sämtlich über 1000° schmelzen, z. T. sehr viel höher, bei Zimmertemperatur weit genug von ihrem Schmelzpunkt entfernt sind, so daß die Härten annähernd vergleichbar sind.

---

[1]) V. Pöschl, ebenda.

[2]) Over Hardheid in verband met Splijtbarheid, voornamelijk bij Mineralen door J. L. C. Schroeder v. d. Kolk. Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, II, 8, Nr. 2, 1902.

[3]) E. Friederich u. L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. Chem. **145** (1925), 251.

Digitized by Google

Härten binärer Verbindungen

Halogenide	NaF	2—2,5
	NaCl	2
	KCl	2—2,5
	AgCl	2—3
	AgBr	2—3
	AgJ	1—1,5
Oxyde	CdO	3
	MgO (Periklas)	5,5—6
	NiO (Bunsenit)	5,5—6
	MnO	5—6
	(CuO)	3—4
	(ZnO)	4
Sulfide	MnS	3,5—4
	ZnS	3,5—4
	PbS	2,5
Selenide	PbSe	2,5—3
Nitride	TiN	8—9
	ZrN	8
	VN	9—10
	NbN	9
	ScN	7—8
Karbide	VC, NbC, TaC, (SiC)	sämtlich 9—10
	TiC[1], ZrC[1]	8

Wenn man die Härten dieser Verbindungen untereinander vergleicht, so sieht man, daß eine stetige Zunahme von den Halogeniden über die Oxyde zu den Nitriden und Karbiden stattfindet.

Auf den ersten Blick drängt sich da der Gedanke auf, daß die Wertigkeit von Einfluß ist.

In der oben erwähnten Arbeit über den Schmelzpunkt[2]) wurde gezeigt, daß bei den Verbindungen der Formel A_1B_1 den zwischen den beiden Bestandteilen der Moleküle dieser Verbindung wirkenden Wertigkeiten (Anzahl der zur Wirkung gelangten Wertigkeitselektronen im Molekül) der

[1]) Diese beiden Verbindungen sind wahrscheinlich als dreiwertig zu betrachten. Siehe E. Friederich, Zeitschr. f. Phys. **31** (1925), 823.

[2]) E. Friederich u. L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. Chem. **145** (1925), 251.

Digitized by Google

größte Einfluß zukommt in bezug auf die Höhe des Schmelzpunkts. Es hat sich dort sowohl wie im folgenden als zweckmäßig erwiesen, nur von „Wertigkeiten" zu sprechen und nicht etwa von „Ionenladungen", da die gefundene Beziehung für Ionengitter und für Atomgitter in gleicher Weise gilt und der Begriff der Wertigkeit beide Arten des festen Zustands umfaßt, ohne über den Verbleib der Wertigkeitselektronen etwas auszusagen. Wenn also für die chemischen Verbindungen, wie in der oben erwähnten Arbeit über den Schmelzpunkt nachgewiesen wurde, die Anzahl der Bindungen maßgebend ist für die Festigkeit des Gitters gegenüber der Zerstörung durch Schmelzen, d. h. für die Aufnahmefähigkeit von Wärmeenergie, Atomschwingungsenergie bis zum Schmelzen, so konnte es als naheliegend angesehen werden, daß dies auch bei der Härte, d. h. dem Widerstand gegen mechanische Zerstörung der Fall sein müsse, zumal für die Härte und den Schmelzpunkt eine sehr nahe Gleichläufigkeit nachgewiesen war durch die erwähnten Arbeiten von J. R. Rydberg und W. Biltz.

Im Falle der Richtigkeit dieser Überlegung wäre zu erwarten, daß sämtliche binäre Verbindungen mit gleicher zur Wirkung gelangter Valenz der Bestandteile gleiche Härte haben. Dies ist, wie die Aufstellung zeigt, nur annähernd zutreffend, in einigen Fällen gar nicht. Die Übereinstimmung mit dem Verhalten beim Schmelzen ist also nur eine teilweise. Nur ein Beispiel sei angeführt: wir können nach den Untersuchungen über den Schmelzpunkt annehmen, daß bei den Verbindungen TaC und NbC vier Wertigkeiten wirksam sind wie beim Diamant; trotzdem ist die Härte dieser Verbindungen von der des Diamanten sehr verschieden.

2. Die Funktion (F 1) $\frac{\text{Wertigkeit}}{\text{Atomvolumen}}$

Diese Überlegungen führten dazu, nicht die Anzahl der Bindungen zwischen den Atomen, sondern in erster roher Annäherung die Anzahl der Bindungen in der Volumeneinheit als Ausdruck für die Härte anzusehen, also $\frac{1}{A} \cdot$ Valenz, wenn A das Atomvolumen ist; die Größe $\frac{1}{A}$ ist dann die Atomkonzentration.

In der Tat zeigte sich, daß dieser einfache Ausdruck die Härte besser darstellt als die früher von Kenngott; von Bottone und von Benedicks bei den Elementen versuchte Atomkonzentration allein, und zwar zunächst für Verbindungen, da man deren Wertigkeit genau kennt; in diesem Falle ist das Molekularvolumen einzusetzen. Der Größe $\frac{1}{A}$ entspricht bei den regulär kristallisierenden Verbindungen von der Formel AB die Größe $\frac{1}{a^3}$,

Digitized by Google

wenn der Gitterabstand a bekannt ist. Man könnte versucht sein, entsprechend den neueren Berechnungen der Gitterenergie aus den Ionenladungen die Härte zu berechnen nach dem Coulombschen Gesetz, also nach der Formel $\frac{(\text{Wertigkeit})^2}{(\text{Atomvolumen})^{2/3}}$, jedoch ist bei Atomgittern mit einer Ladung der Atome nicht zu rechnen; ferner muß diese Formel versagen bei allen nicht binären Verbindungen, bei denen mehrere verschiedene Atomabstände vorkommen. Später sollen derartige Berechnungen angestellt werden bei der Reihe der Verbindungen von der Form AB. Einstweilen sei die Formel $\frac{\text{Valenz}}{\text{Atomvolumen}}$ oder $\frac{\text{Valenz}}{\text{Molekularvolumen}}$ beibehalten, da sich mit ihrer Hilfe eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten der Härte bei Mineralien, sowie auch einiges über den Gradwert der Mohsschen Skala zeigen läßt.

Selbstverständlich kann eine solche Beziehung nur zutreffen bei gleichmäßiger oder annähernd gleichmäßiger Verteilung dieser Elektronenbindungen in einem Körper. Bei ungleichmäßiger Verteilung der Bindungen, d. h. bei Anhäufung an gewissen Stellen im Gitter, wird die Härte sehr gering. Dieser Fall, der bei Molekülgittern verwirklicht ist, wird später eingehender behandelt werden.

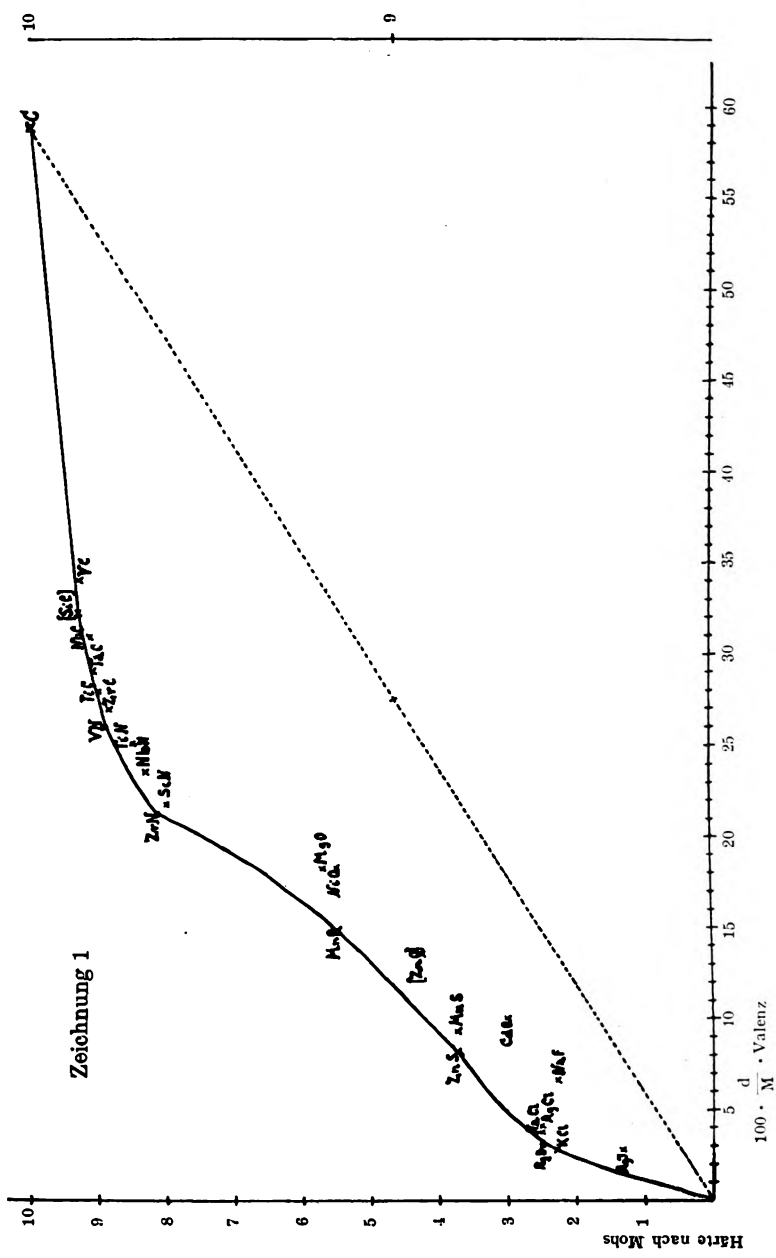
Es sei noch erwähnt, daß die genannte Formel für konstante Wertigkeit übergeht in die oben Seite 8 bereits angeführte zweite Gesetzmäßigkeit von Schrauf.

In der folgenden Zeichnung 1 ist nun für alle diese Seite 12 genannten regulär kristallisierenden Verbindungen der Formel AB die Härte als Wert des Ausdrucks $\frac{100 \cdot d}{\text{Mol. Gew.}} \cdot \text{Valenz}$ angegeben in Abhängigkeit von der Härte in der Skala nach Mohs.

Die Valenzzahl in der Formel bedeutet die Anzahl der beanspruchten Valenzelektronen für 1 Atom, z. B. für NaCl 1, für TiN 3, für TaC 4, wobei über die Zuordnung der Elektronen zu bestimmten Arten der Atome nichts festgelegt oder vorausgesetzt ist; es wird also nicht unterschieden zwischen Atom- und Ionengitter; die Formel gilt für beide, also z. B. für Stoffe wie NaCl, MgO einerseits und TiN, Diamant anderseits.

Es ist ferner daran zu erinnern, daß die Verbindungsformel hier nichts anderes zu bedeuten hat als ein bestimmtes Verhältnis der Zahlen beider Arten der Atome zueinander, bei den genannten Verbindungen also 1 : 1. Der Diamant ist nur in diesem Sinne für die Berechnung der für 1 Atom wirksamen Wertigkeiten als eine Verbindung CC aufgefaßt; selbstverständlich kann jedoch, in Anbetracht des Atomgitters, von Molekülen, also von einer bestimmten Verbindung, nicht die Rede sein.

Digitized by Google



Zeichnung 1

Digitized by Google

In der Zeichnung 1 sind die äußeren Punkte verbunden, wozu man berechtigt ist in Anbetracht der Spaltbarkeit, da, wie oben bei den Beispielen des Talks und Graphits gezeigt wurde, wohl niedere Werte vorkommen können, jedoch nach oben hin eine scharfe Grenze vorhanden sein muß.

Das Ergebnis ist zunächst, daß die oben genannten vier Arten von Verbindungen, also die Halogenide, die Oxyde, die Nitride und die Karbide der Formel A_1B_1 nach dem Ausdruck $\frac{100 \cdot d}{M} \cdot$ Valenz geordnet, eine Reihenfolge ergeben, die mit der Reihenfolge ihrer Ritzhärten übereinstimmt. Diese übereinstimmende Reihenfolge ist eine selbstverständliche Forderung für jede brauchbare theoretische Härtefunktion. Äußerst überraschen muß es jedoch, daß bereits dieser einfache Ausdruck die Forderung erfüllt.

Ein Blick auf die Aufstellung S. 13 zeigt, daß dieselbe Reihenfolge der Verbindungen nicht erhalten wird, wenn man den Faktor der Wertigkeit nicht einsetzt. So hat z. B. das Karbid TaC mit der Härte 9—10 den Wert von etwa 29 bei der Wertigkeit 4. Ohne die Wertigkeit zu berücksichtigen, ergäbe sich der Ausdruck zu etwa 7, d. h. etwa gleich der Härte des Natriumfluorids. Die zwei Verbindungen haben jedoch eine ganz außerordentlich verschiedene Härte nach Mohs, wie aus der Aufstellung S. 13 zu ersehen ist. Es ließen sich leicht mehr Beispiele anführen.

Die Kurve zeigt, daß der Anstieg an verschiedenen Stellen verschieden ist, entsprechend dem willkürlichen Abstand zwischen den von Mohs festgelegten 10 Härtestufen.

Auf der rechten Seite der Zeichnung ist der Abstand der Härtestufe 9 (Korund) nach Mohs angegeben für den Fall, daß man lineare Abhängigkeit der Härte von dem Ausdruck $\frac{100 \cdot d}{M} \cdot$ Valenz annimmt. Es zeigt sich dann, daß der Abstand von der Härtestufe des Korunds bis zu der des Diamants größer ist als der von Härte 0 bis zu der des Korunds.

3. Prüfung der Funktion F_1 an 147 Mineralien

Die anderen Härtestufen sind auf Zeichnung 1 nicht eingezeichnet, sondern es wurden aus einer Aufstellung einer viel größeren Anzahl von Stoffen, und zwar Mineralien, deren Härten nach Mohs gut bekannt sind, genauere Werte zu gewinnen versucht. Zu diesem Zwecke wurde von 147 bekannteren, einfach zusammengesetzten Mineralien aus der Dichte und der Molekülformel der Wert der Härtefunktion ausgerechnet. Die Werte sind in der folgenden Aufstellung angegeben und in Zeichnung 2 als Punkte eingetragen in Abhängigkeit von den Härtezahlen nach Mohs. Einige wenige Werte sind außerdem aus Zeichnung 1 übernommen.

Digitized by Google

Name	Formel	$\frac{100 \cdot d}{M} \cdot$ Valenz	Härte nach Mohs
Abichit	$(HOCu)_3AsO_4$	12.2	2,5—3
Adamin	$HOZn_2AsO_4$	13,5	3.5
Aegirin	$NaFe(SiO_3)_2$	18,2	6—6,5
Albit	$NaAlSi_3O_8$	16,1	6—6,5
Aluminit	$Al_2SO_6 + 9\ H_2O$	15,8	1
Andalusit	Al_2SiO_5	19,1	7—7,5
Anglesit	$PbSO_4$	16,5	3
Anhydrit	$CaSO_4$	17,3	3,5—4
Anorthit	$CaAl_2Si_2O_8$	15,7	6
Antimonblende	Sb_2S_2O	8,4	1—1,5
Antimonglanz	Sb_2S_3	8,0	2
Apatit	$Ca_5F(PO_4)_3$	15,9	5
Aragonit	$CaCO_3$	17,3	3,5—4
Arsenolith	As_2O_3	11,2	1—2
Auripigment	As_2S_3	8,3	1,5—2
Baddeleyit	ZrO_2	18,7	6,5
Baryt	$BaSO_4$	15,3	3—3,5
Barytocalcit	$BaCa(CO_3)_2$	14,7	4
Bischofit	$MgCl_2 + 6\ H_2O$	10,9	1,5—2
Bittersalz	$MgSO_4 + 7\ H_2O$	15,0	2,5
Boracit	$Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$	17,8	7
Boulangerit	$Pb_5Sb_4S_{11}$	7,05	2—3
Braunit	Mn_2O_3	17,9	6—6,5
Breunnerit	$(Mg, Fe)\ CO_3$	23,8	3,5—4,5
Brochantit	$CuSO_4 \cdot 3\ Cu(OH)_2$	11,9	3,5—4
Bromargyrit	$AgBr$	3,1	2—3
Brucit	$Mg(OH)_2$	7,9	2—2,5
Brushit	$HCaPO_4 + 2\ H_2O$	14,1	2—2,5
Buntkupfererz	Cu_3FeS_3	8,95	3
Carnallit	$KMgCl_3 + 6\ H_2O$	8,65	2,5—3
Celsian	$BaAl_2Si_2O_8$	14,2	6—6,5
Chlormanganokalit	$MnCl_2 \cdot 4\ KCl$	3,27	2,5
Chlorospinell	$Mg(Al_2, Fe_2)O_4$	20,2	8
Chlorquecksilber	Hg_2Cl_2	2,72	1—2
Chrysoberyll	$BeAl_2O_4$	23,2	8,5
Claudetit	As_2O_3	11,8	2—3
Coelestin	$SrSO_4$	17,2	3—3,5
Cotunnit	$PbCl_2$	3,76	2
Covellin	CuS	9,6	1,5—2
Cristobalit	SiO_2	15,5	6—7
Danburit	$CaB_2Si_2O_8$	19,4	7
Dechenit	$Pb(VO_3)_2$	17,2	3,5—4
Diaspor	$AlO(OH)$	16,5	6
Dietzeit	$7\ Ca(JO_3)_2 \cdot 8\ CaCrO_4$	13,6	3—4

Digitized by Google

Name	Formel	$\frac{100 \cdot d}{M}$ · Valenz	Härte nach Mohs
Dioptas	H_2CuSiO_4	12,4	5
Disthen	Al_2SiO_5	22	5—7
Eisenkies	FeS_2	16,3—17,3	6—6,5
Eisenoxyd	Fe_2O_3	19,4	5,5—6,5
Eisenspat	$FeCO_3$	19,6	3,5—4,5
Eisenvitriol	$FeSO_4 + 7\ H_2O$	14,2	2
Enstatit	$Mg_2(SiO_3)_2$	18,6	5,5
Euklas	$HBeAlSiO_5$	19,2	7,5
Fayalit	Fe_2SiO_4	21,6	6,5
Flußspat	CaF_2	8,2	4
Forsterit	Mg_2SiO_4	18,2	6—7
Glaserit	$(K, Na)_2SO_4$	12,3	2,5—3
Glauberit	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$	16,4	3—3,5
Glaubersalz	$Na_2SO_4 + 10\ H_2O$	12,6	1,5—2
Goethit	$FeO(OH)$	12,8	4,5—5
Gips	$CaSO_4 + 2\ H_2O$	16,0	2
Haarsalz	$Al_2Fe(SO_4)_4 + 24\ H_2O$	14,2	1,5—2
Haidingerit	$HCaAsO_4 + H_2O$	12,9	1,5—2,5
Hambergit	$Be_2(OH)BO_3$	17,5	7,5
Hauerit	MnS_2	11,4	4
Hausmannit	$(Mn, Zn)Mn_2O_4$	16,4	5—5,5
Hedenbergit	$CaFe(SiO_3)_2$	16,7	5—6
Helvin	$BeMnSiO_4 \cdot MnS$	13,2	6—6,5
Hercynit	$FeAl_2O_4$	18,1	7,5—8
Herderit	$FCaBePO_4$	16,5	5
Homilit	$Ca_2FeBe_2Si_3O_{10}$	16,4	5
Hübnerit	$MnWO_4$	19,0	5—5,5
Hyalophan	$KAlSi_3O_8 \cdot BaAl_2Si_2O_8$	13,6	6—6,5
Hydroboracit	$CaMgB_6O_{11} + 6\ H_2O$	16,0	2
Hypersthen	$Fe_2(SiO_3)_2$	15,2	6
Jadeit	$NaAl(SiO_3)_2$	19,7	6,5—7
Jamesonit	$Pb_2Sb_2S_5$	6,83	2—2,5
Kalisalpeter	KNO_3	12,5	2
Kalkspat	$CaCO_3$	16,2	3
Kieserit	$MgSO_4 + H_2O$	18,6	3,5—4
Kollyrit	$Al_4SiO_8 + 9\ H_2O$	17,6	1—2
Kornerupin	$MgAl_2SiO_6$	19,5	7
Korund	Al_2O_3	23,6	9
Kryolith	Na_3AlF_6	8,5	2,5—3
Kryolithionit	$Li_3Na_3Al_2F_{12}$	9,0	2,5—3
Lautarit	$Ca(JO_3)_2$	14,1	4
Libethenit	$(CuOH)CuPO_4$	13,9	4
Linarit	$(Pb, CuOH)_2SO_4$	9,85	2,5—3
Lithiophilit	$Li(Mn, Fe)PO_4$	17,6	4—5

Digitized by Google

Name	Formel	$\frac{100 \cdot d}{M} \cdot$ Valenz	Härte nach Mohs
Magnesitspat	$MgCO_3$	21,3	4—4,5
Magnetit	$FeFe_2O_4$	16,9	5,5—6,5
Magnetkies	FeS	10,3	3—4
Malachit	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	14,1	3,5—4
Manganspat	$MnCO_3$	18,3	3,5—4,5
Markasit	FeS_2	15,2	6
Matlockit	Pb_2Cl_2O	5,76	2,5
Meionit	$Ca_4Al_6Si_6O_{25}$	14,6	5,5—6
Mendipit	$PbCl_2 \cdot 2\,PbO$	5,84	2,5—3
Mennige	Pb_2PbO_4	5,37	2—3
Monticellit	$CaMgSiO_4$	15,5	5—5,5
Natron	$Na_2CO_3 + 10\,H_2O$	13,2	1—1,5
Natronsalpeter	$NaNO_3$	15,2	1,5—2
Orthoklas	$(K, Na)AlSi_3O_8$	16,6	6
Paratakamit	$Cu_2Cl(OH)_3$	7,0	3
Perowskit	$CaTiO_3$	7,5	5,5
Phenakit	Be_2SiO_4	21,3	7,5—8
Phosphorchalcit	$(Cu \cdot OH)_3PO_4$	12,7	4—5
Plattnerit	PbO_2	14,3	5
Pyromorphit	$Pb_5Cl(PO_4)_3$	12,8	3,5—4
Quarz α	SiO_2	16,7—18,6	7
Realgar	AsS	6,65	1—2
Rotbleierz	$PbCrO_4$	14,7	2,5—3
Rotkupfererz	Cu_2O	8,02	3,5—4
Rutil	TiO_2	21,0	6—6,5
Salit	$CaMg(SiO_3)_2$	18	5—6
Salmiak	$(NH_4)Cl$	2,8	1,5—2
Sassolin	$B(OH)_3$	7,03	1
Scheelit	$CaWO_4$	16,3	4,5—5
Selenblei	PbSe	5,7	2,5—3
Selenquecksilber	HgSe	5,86	2,5
Silberglanz	Ag_2S	5,82	2—2,5
Sillimanit	Al_2SiO_5	19,9	6—7
Skleroklas	$PbAs_2S_4$	8,9	3
Sodalith	$3\,NaAlSiO_4 \cdot NaCl$	14,3	5,5
Stiblith	$H_2Sb_2O_5$	12,5	4—5,5
Stolzit	$PbWO_4$	14	3
Strontianit	$SrCO_3$	14,9	3,5
Thenardit	Na_2SO_4	15,0	2,5—3
Titanit	$CaTiSiO_5$	17,8	5—5,5
Topas	$Al_2(F, OH)_2SiO_4$	19,6	8
Triphilin	$LiFePO_4$	17,9	4—5
Triplit	$FMnFePO_4$	13,6—15,3	4—5,5
Troostit	Zn_2SiO_4	14,5	5,5

Digitized by Google

Name	Formel	$\frac{100 \cdot d}{M} \cdot$ Valenz	Härte nach Mohs
Vanadinit	$Pb_5Cl(VO_4)_3$	12,3—14,0	3
Wagnerit.....	FMg_2PO_4	17,1	5—5,5
Witherit	$BaCO_3$	12,9	3—3,5
Wolframit	$MnWO_4$	19,4	5—5,5
Wolframocker	$WO_3 \cdot H_2O$	17,7	2,5
Wollastonit.....	$CaSiO_3$	14,5—15,0	4,5—5
Wulfenit	$PbMoO_4$	14,9	3
Wurtzit	ZnS	8,2	3,5—4
Zeunerit	$Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2$	9,6	2,5
Zinckenit	$PbSb_2S_4$	7,35	3—3,5
Zinkspat	$ZnCO_3$	21	5
Zinnober	HgS	7,0	2—2,5
Zinnstein.....	SnO_2	17,6	6—7
Zirkon	$ZrSiO_4$	19,0	7—8
Zoisit	$HCa_2Al_3Si_3O_{13}$	17,6	6

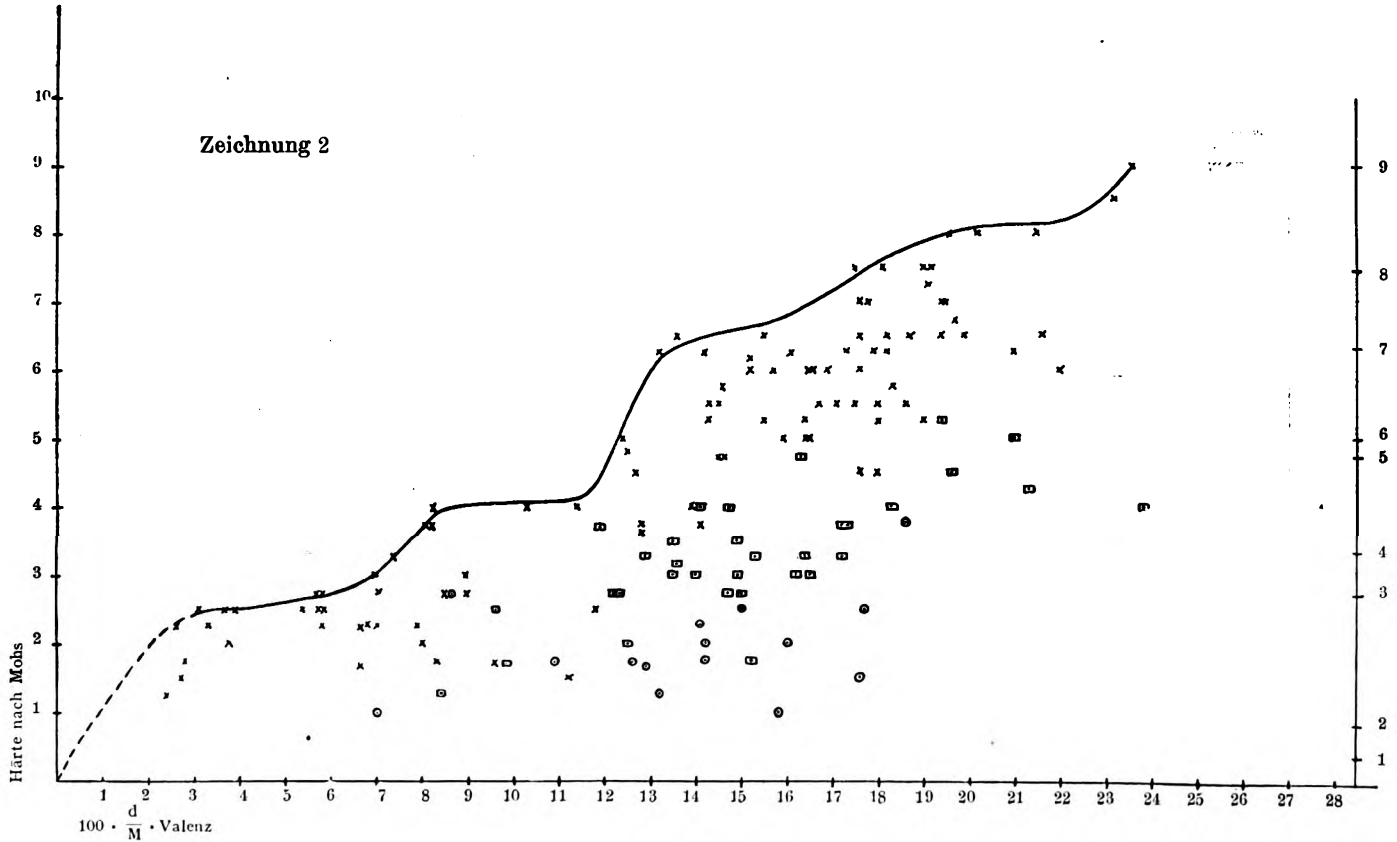
Die Werte der Härtefunktion in der Zeichnung 2 zeigen keine linienförmige Anordnung, sondern sie bedecken das ganze Flächengebiet bis zu einer Begrenzungslinie, die ungefähr mit der in Zeichnung 1 erhaltenen Schaulinie übereinstimmt. An einigen Stellen jedoch geht die neue Linie über die in Zeichnung 1 hinaus; offenbar ist die häufiger vorkommende größere Spaltbarkeit die Ursache für diese Unterschiede, d. h. für die zu niedrigen Härtewerte. Die äußere Begrenzungslinie stellt also eine Verbesserung der in Zeichnung 1 angegebenen dar. Deshalb wird auch den Gradwerten der Mohsschen Härtezahlen, die auf der rechten Seite der Zeichnung angegeben sind, eine größere Genauigkeit zukommen, als sie aus der Zeichnung 1 zu entnehmen gewesen wäre. Es ergibt sich, daß in der Mohsschen Skala die Abstände 3—4 und 5—6 verhältnismäßig klein sind. Dies Ergebnis ist in Übereinstimmung damit, daß in der Reihe der Werte der absoluten Härten der Stoffe der Mohsschen Härteskala nach Auerbach ebenfalls die Stufen 3—4 und 5—6 klein sind[1]). Daß der Bereich 0—9 ungefähr dieselbe Größe hat wie der von 9—10, wurde schon bei Zeichnung 1 erwähnt.

Es ist noch einiges zu sagen über die vielen in Zeichnung 2 angegebenen Stoffe, deren Härtewerte weit unterhalb der Begrenzungslinie der maximalen Härte fallen. Kleine Unterschiede erklären sich durch die Verschiedenheit der Raumgitter. Zur Erklärung der größeren Unterschiede sei zunächst auf frühere Untersuchungen etwas näher eingegangen.

[1]) Siehe z. B. das Handbuch der Physik von Winkelmann I, 866.

Digitized by Google

Zeichnung 2



Digitized by Google

In der bereits erwähnten Arbeit über die Höhe des Schmelzpunktes[1]) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wurde gezeigt, daß die Größe des Kations hierbei von geringem Einfluß ist, wohl aber die des Anions oder der Anionen, wobei unter Anionen nicht an die Anionen in wässerigen Lösungen zu denken ist, wie z. B. SO_4 und dergl., sondern nur die Metalloidatome wie z. B. Cl, O, N, S, C und dergl. zu verstehen sind. Es war gezeigt worden, daß in den Fällen, in denen die Größe des Anions die des Kations erheblich übersteigt, die Verbindung überhaupt gasförmig ist oder im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur Molekülgitter bildet.

Nach den hier entwickelten Ansichten ist nun die Härte solcher Molekülgitter sehr gering. Sie werden ja nicht durch die Valenzelektronen gleichmäßig von einem Atom zum andern wirkend zusammengehalten, sondern es bilden eine Anzahl von Atomen ein in sich geschlossenes und in sich durch Elektronenbindung gefestigtes Ganzes. Mehrere solcher Atomaggregate (Moleküle) werden nun in ihrem Gitter (Molekülgitter) nur durch die Restaffinitäten zusammengehalten, die nach der Absättigung der Wertigkeiten noch verbleiben und zwar in wechselnder Stärke je nach der Größe der Verzerrung der Elektronenhüllen. Der Zusammenhang im Molekülgitter kann also nur einen kleinen Bruchteil der Stärke haben von denen der Ionengitter. So haben z. B. H_2O (Eis) CO_2, CO, SO_3, OsO_4 u. a. m. eine nur geringe Härte. Wollte man z. B. die Härte des Eises ausrechnen auf die oben angegebene Weise, so erhielte man in Mohsschen Zahlen etwa 3,0 statt 1,5. Dies macht sich nun auch in den Verbindungen dieser Stoffe mit anderen bemerkbar, z. B. den Hydraten, Sulfaten, Karbonaten u. a.

Die in der Zeichnung 2 und in der Aufstellung aufgeführten Verbindungen lassen sich entsprechend diesen Ausführungen in drei Gruppen teilen.

Zu Gruppe 1 gehören alle Stoffe, deren Komponenten (Oxyde und Säureanhydride) für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur bereits ein Ionengitter bilden. Sie sind in der Zeichnung mit × bezeichnet. Zu dieser Gruppe gehören insbesondere auch die Phosphate und die Borate. Ihre Härte entspricht annähernd der berechneten, d. h. die Werte liegen nicht weit ab von der Begrenzungslinie.

Zur zweiten Gruppe gehören die Salze der Sauerstoffsäuren mit flüchtigen Säureanhydriden, d. h. solchen Anhydriden, die im festen Zustand ein Molekülgitter bilden, wie z. B. CO_2, SO_3, N_2O_5 u. a. Die Härtewerte sind in der Zeichnung mit □ bezeichnet. Dem geringen Zusammenhalt der Molekülgitter der Säureanhydride entspricht eine geringere Härte der festen Salze, obwohl diese ein Ionengitter haben, es sind offenbar im Gitter Stellen geringeren Zusammenhalts vorhanden, die die Härte vermindern. Zu dieser Gruppe gehören Anglesit, Anhydrid, Aragonit, Baryt, Coelestin,

[1]) E. Friederich u. L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **145** (1925), 251.

Digitized by Google

Eisenspat, Glaserit, Glauberit, Salpeter, Lautarit u. a. Einen Übergang dieser Gruppe zu der ersten bilden die Arsenate, Chromate, Wolframate, Vanadate (siehe die Aufstellung).

Zur dritten Gruppe gehören die Hydrate der Salze. Das Wasser ist in ihnen nicht chemisch gebunden, sondern nur als angelagertes Kristallwasser vorhanden. Die Härtewerte dieser Stoffe sind in der Zeichnung mit ○ bezeichnet. Zu dieser Gruppe gehören z. B. Bittersalz, Eisenvitriol, Gips, Glaubersalz u. a. Diese Salze bilden wohl meist Molekülgitter, da ihre ausserordentlich niedrige Härte mit der der bekannten Molekülgitter übereinstimmt.

Es ergibt sich hier nebenbei, daß die Härtefunktion sich dazu eignet, zu entscheiden, ob eine wasserhaltige Verbindung das Wasser als Hydroxyl an Metallatome gebunden, d. h. als Konstitutionswasser enthält oder ob die Wassermoleküle nur angelagert sind. Liegt die berechnete Härte in der Nähe der Begrenzungslinie der Zeichnung 2, so handelt es sich um Hydroxyle, d. h. um Konstitutionswasser, ist die Härte auffallend niedrig, so ist das Wasser nur angelagert. Als Beispiel sei angeführt, daß der Sassolin („Borsäure") hiernach nicht die Formel $B(OH)_3$, sondern die Formel $B_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ hat. Der Kaolin (Kaolinit) und der Talk enthalten das Wasser vielleicht ebenfalls nur angelagert, nicht als Konstitutionswasser, was mit ihrer geringen Härte und ihrer außerordentlich großen Teilbarkeit in Einklang stände. Bei ausgeprägter Spaltbarkeit, wie z. B. beim Glimmer, ist jedoch für derartige Schlüsse Vorsicht geboten, und es müssen deshalb noch andere Eigenschaften herangezogen werden.

Als Ergebnis kann also ausgesprochen werden, daß die Härte der Dichte der chemischen Bindungen entspricht, d. h. der zur Wirkung gelangten Anzahl von Valenzelektronen in 1 mm^3. Dies gilt jedoch nur für die beiden Arten des festen Zustands, die als Atomgitter und Ionengitter bekannt sind, nicht für die Molekülgitter, deren Härten jedoch, wie oben ausgeführt, klein sind.

4. Die Härtefunktion $F_2 = \frac{W^2}{A^{2/3}}$

Der einfache Ausdruck $\frac{\text{Valenz}}{A}$ war zunächst, wie auf S. 15 ausgeführt, nur gewählt worden, um zu zeigen, daß diese beiden Faktoren, Valenz und Atomvolumen, im wesentlichen die Härte bestimmen, und dann, um einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten etwas näher zu kommen, was auf andere Weise nicht möglich war. Es war jedoch von vornherein unwahrscheinlich, daß die wahre physikalisch definierte Härte eine so einfache Funktion dieser beiden Größen ist. Definiert man die Härte nach Heinrich Hertz und bestimmt sie nach dem Verfahren von Auerbach, siehe die Einleitung, so zeigt schon ein Vergleich der Zahlenwerte der absoluten Härte der Stoffe der Härteskala, siehe Winkelmann I, 866, daß sie eine Exponentialfunktion

Digitized by Google

bilden, was bei den Werten der einfachen Härtefunktion $\frac{\text{Valenz}}{A}$ nicht der Fall ist. Dies war die Veranlassung, den oben S. 15 bereits erwähnten Versuch der Berechnung der Härte aus dem Coulombschen Gesetz auszuführen. Es war A das Atomvolumen, $\sqrt[3]{A}$ ist dann der Gitterabstand. Die Ladung der Atome entspricht ihrer Wertigkeit. Es ergibt sich also nach dem Coulombschen Gesetz die Formel $\frac{W^2}{A^{2/3}}$, wenn W die Wertigkeit und A das Atomvolumen ist. Die Rechnung mußte beschränkt werden auf die einfachen Verbindungen der Formel AB. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in der folgenden Aufstellung enthalten. Als Atomvolumen wurde die Hälfte des Molekularvolumens angenommen, was bei den regulär kristallisierten Verbindungen von der Form A_1B_1 mit gleichem Atomabstand zwischen den Netzebenen berechtigt ist. Die Werte für die absolute Härte in Spalte 3 wurden durch Vergleich mit den absoluten Härten der Stoffe der Härteskala erhalten.

5. Absolute Härte und Werte der Härtefunktion $\frac{W^2}{A^{2/3}}$

	Härte nach Mohs:	H: Absolute Härte	F_2 Härtefunktion: $\frac{(\text{Wertigkeit})^2}{(\text{Atomvolumen})^{2/3}}$	$\frac{H}{F_2}$	$\frac{H}{F_3}$
Diamant	10	2500[1])	6,97	359	90
Siliziumkarbid ..... SiC	>9	1150	4,57	>252	63
Titankarbid ..... TiC	< 9	1150	4,37	< 269	67
Zirkonkarbid ..... ZrC	8—9	840	4,16	206	52
Zirkonnitrid ..... ZrN[2])	< 8	525	2,33	< 230	77
Periklas ..... MgO	5,5—6	249	1,30	195	98
Manganosit..... MnO	5—6	245	1,11	224	112
Bunsenit ..... NiO	5,5—6	249	1,25	199	100
Zinkblende ..... ZnS	3,5—4	103	0,75	137	69
Manganblende..... MnS	3,0—4	101	0,81	111	56
Kadmiumoxyd ..... CdO	3	96	1,00	96	48
Steinsalz ..... NaCl	2,5	20	0,173	115	115

[1]) Nach ungefähren Schätzungen. [2]) Dreiwertig, s. Zeitschr. f. Phys. 31 (1925), 823.

Digitized by Google

Die oben angegebene Tabelle enthält also in der ersten Spalte eine Reihe von binären Verbindungen mit zur Wirkung gelangten Wertigkeiten, in der zweiten Spalte die bestimmten oder bekannten Härtezahlen nach Mohs, in der dritten Spalte die durch Vergleich ermittelten Werte der absoluten Härte nach Auerbach, in der vierten Spalte die Werte der Härtefunktion F_2, in der fünften Spalte das Verhältnis $\frac{H}{F_2}$, in der sechsten Spalte noch ein Verhältnis $\frac{H}{F_3}$, worüber weiter unten Näheres gesagt wird.

Zunächst ist einiges in bezug auf die Auswahl der Verbindungen zu sagen, wobei bemerkt sei, daß diese Überlegung erst durch die folgenden Ausführungen über die Härte der reinen Metalle verständlicher sein werden.

Da die ganzen vorliegenden Untersuchungen den Nachweis erbringen sollen, daß die in Anspruch genommenen Wertigkeiten der Verbindungen und, wie im folgenden gezeigt wird, der Metalle die Härte bedingen, so mußten bei dieser Aufstellung alle Verbindungen fortgelassen werden, die Restvalenzen aufweisen, also z. B. VN, TaN und andere mehr. Besonders abweichende Werte gaben solche Verbindungen, deren Metallbestandteile an und für sich als Metall eine erhebliche Härte besitzen. Solche Metalle sind z. B. Vanadin und Titan; Zirkon weniger, deshalb sei das Zirkonnitrid mit angeführt.

Diese ganze Berechnung ist selbstverständlich in Anbetracht der großen Unsicherheit in den Härtebestimmungen nach Mohs, bedingt durch den großen Abstand der Härtezahlen 8, 9 und 10, besonders in dieser Gegend unsicher. Deshalb sei einiges über die Härte der benutzten Verbindungen gesagt.

Dem Diamanten kommt nach Auerbach nur nach ungefähren Schätzungen der Wert 2500 zu. Beim Siliziumkarbid ist zu bemerken, daß es hexagonal, also nicht streng vergleichbar ist. Fitz-Gerald[1]) gibt an, daß der Diamant zwar das Siliziumkarbid ritzt, aber gewisse Arten von Diamanten von Siliziumkarbid geritzt werden. Hönigschmid[2]) setzt die Härte als etwas näher bei Diamant als bei Korund liegend ein. Diese Angaben sind sehr gut verträglich mit der Stellung in der Reihe. Die Härte des Titankarbids ist nach eigenen Messungen etwas geringer als 9. Vom Zirkonkarbid sagt Moissan, daß es den Rubin nicht mehr ritze; man begeht wohl keinen großen Fehler, wenn man seine Härte zu 8,5 annimmt.

In bezug auf die Bewertung der Zahlen ist ferner nicht außer acht zu lassen, daß nach den zwei- und einwertigen Verbindungen hin die Temperatur vielleicht mehr und mehr von Einfluß wird, so daß sich die Willkür in der Wahl der Zimmertemperatur als Bezugstemperatur schon bemerkbar machen könnte.

---

[1]) Siehe bei Hönigschmid, ebenda. [2]) Ebenda.

Digitized by Google

6. Die Härte als Wirkung der elektrostatischen Anziehung der Atome

Zunächst muß, ehe aus den in den letzten beiden Spalten der Aufstellung enthaltenen Ergebnissen der Berechnung Schlüsse gezogen werden, auf die verschiedenen Unsicherheiten hingewiesen werden.

Es ist wiederum in Erinnerung zu bringen, daß die verschieden große Spaltbarkeit für die Schwankungen in der Konstanz der errechneten Verhältnisse verantwortlich zu machen ist.

Auf die Möglichkeit sei hingewiesen, daß vielleicht auch die Auerbachschen Werte der absoluten Härte etwas zu niedrig sind, besonders für Steinsalz. Setzt man hierfür statt der absoluten Härte in kg für 1 qmm den Fließdruck in kg für 1 qmm bei Zimmertemperatur, der 72 kg beträgt, so erhält man für $\frac{H}{F_2}$ den Wert 414, also nicht sehr abweichend von dem des Diamanten 359.

Die Formel enthält die Coulombsche elektrostatische Anziehung nur für zwei benachbarte Atome. Sie berücksichtigt nicht, daß bei einem Ionengitter auf ein einzelnes Atom von allen Seiten eine große Anzahl negativ und positiv geladener Atome einwirkt, wodurch die Kraft im ganzen etwas geringer wird. Es sei nur auf die betreffenden Arbeiten von Born, Ewald, Madelung hingewiesen, nach denen genaue Berechnungen der Coulombschen Kräfte oder der Gitterenergie auszuführen sind. Hier wurde zunächst als Annäherung die Anziehungskraft zwischen nur 2 Atomen zugrundegelegt. Die letzte Spalte der Aufstellung enthält nun das Verhältnis der Auerbachschen Härte zu den aus der Formel errechneten Werten, und zwar für zwei verschiedene Exponenten der Wertigkeit, nämlich für den der Coulombschen Formel entsprechenden 2, und für den Exponenten 1. Das Verhältnis zeigt für den Wert 2 des Exponenten eine immerhin erhebliche Abnahme, für den Exponenten 1 ist es annähernd konstant. Dies Ergebnis der Berechnung ist zunächst als befriedigend zu bezeichnen; es steht zum mindesten einer Deutung der Härte als Wirkung der elektrostatischen Anziehung nicht entgegen. Es kann also ausgesprochen werden, daß die Werte der Auerbachschen absoluten, als Druck gemessenen Härte einer Reihe einfacher binärer Verbindungen sich angenähert auffassen lassen als Ausdruck des Atomzusammenhangs nach dem elektrostatischen Anziehungsgesetz; d. h. dies Gesetz ist gültig für den Atomzusammenhang im Gitter, die elektrostatische Anziehung der Atome ist also die Ursache der Härte der Körper.

Es ist hierbei bemerkenswert, daß die Atomgitter sich so verhalten, als ob sie Ionengitter wären, d. h., als ob ihre Ionen entsprechend den Wertig-

Digitized by Google

keiten geladen wären. Diese Schwierigkeit in der Überlegung kann nicht leicht beseitigt werden, da die Theorie der homöopolaren Gitter (Atomgitter) noch nicht entwickelt ist.

Die Darstellung der Härte nach dem einfachen Ausdruck $\frac{\text{Valenz}}{\text{Atomvolumen}}$ verliert in Anbetracht dieses Ergebnisses nicht ihre Bedeutung für den Gebrauch, da die Anwendung der Funktion $\frac{\text{Valenz}^2}{A^{2/3}}$ bei nicht binären Verbindungen nicht möglich ist. Die Übersicht über die Härte einer großen Zahl nicht binärer Verbindungen, wie sie in Zeichnung 2 gegeben wurde, war nur nach der ersten Formel möglich.

Bildet man die Reihen der Werte der beiden Funktionen, etwa für die auf S. 13 genannten Stoffe, so erhält man in beiden Fällen abnehmende Reihen. Die Funktionen unterscheiden sich durch den Faktor $\frac{\text{Valenz}}{\sqrt[3]{A}}$. Bleibt man in Reihen gleicher Wertigkeit, so werden die verhältnismäßigen Unterschiede in den Werten beider Funktionen gering sein, größer werden sie, wenn man in eine Reihe anderer Wertigkeit übergeht; aber da offenbar die Gebiete verschiedener Wertigkeiten nicht ineinander greifen, so ist man berechtigt, die Härte in Abhängigkeit von den Zahlen nach Mohs in beiden Fällen darzustellen.

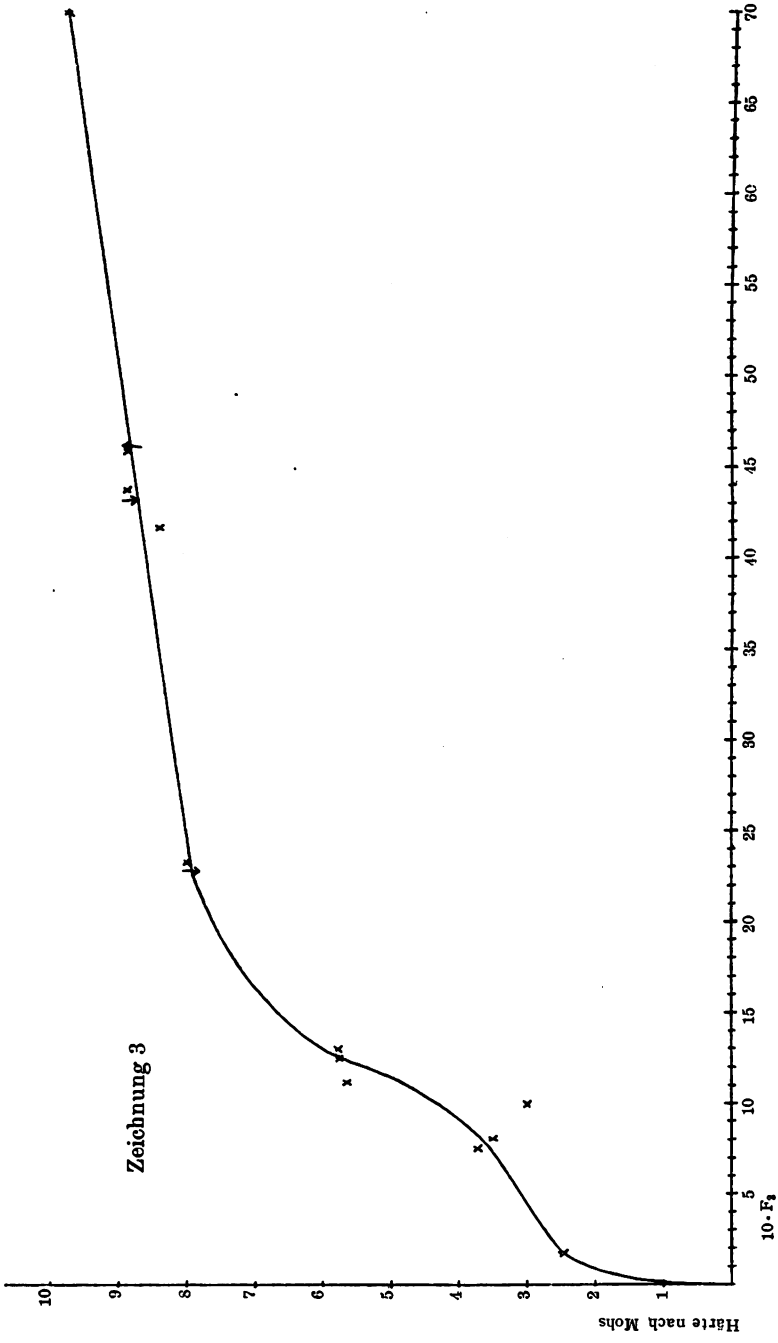
Ist ferner der Exponent nahe $= 1$, wie nach dem oben Gesagten anzunehmen ist, so werden die Unterschiede zwischen den Werten beider Funktionen noch kleiner, und zwar um so kleiner, je kleiner das Atomvolumen ist.

Da die Werte der Funktion $\frac{W^2}{A^{2/3}}$ öfters im folgenden in Ritzhärten nach Mohs verwendet werden oder umgerechnet werden müssen, sind die Werte dieser Funktion in Abhängigkeit von den Härtezahlen nach Mohs in Zeichnung 3 dargestellt.

Es sei im folgenden einiges gesagt über das Anwendungsgebiet der Formel. Sie hat weniger Bedeutung für die Härte der plastischen Körper. Das Gebiet der plastischen Eigenschaften der Stoffe ist zurzeit noch zu wenig erforscht, als daß es zweckmäßig wäre, auf die verschiedenen sich ergebenden Fragen hier einzugehen.

Es wurde festgestellt, daß die Fließdrucke der Reihe der einwertigen Verbindungen der Funktion nur ungefähr gehorchen; von einer Wiedergabe der Werte sei deshalb abgesehen. Die Ursache mag an den Restaffinitäten liegen, deren Größen unbekannt sind; sie können deshalb nicht berücksichtigt werden. Diese Restaffinitäten verhindern überhaupt wegen ihrer von Fall zu Fall verschiedenen Größe eine genauere Gültigkeit der Formel.

Digitized by Google



Zeichnung 3

Digitized by Google

7. Bemerkung über die Härte des Glases

Über die Härte des Glases sind von Auerbach[1]) eine Reihe von Versuchen ausgeführt worden. Irgendwelche Gesetzmäßigkeiten konnten hierbei nicht gefunden werden. Es sei hier kurz über einige in dieser Richtung angestellte Versuche und Überlegungen berichtet.

Es wurde hier zunächst genau wie oben bei den chemischen Verbindungen, siehe Zeichnung 2, die Härte nach der Formel $\frac{\text{Valenz}}{\text{Atomvolumen}}$ ausgerechnet aus der Zusammensetzung unter Benutzung einer sich aus dieser ergebenden mittleren Valenzzahl. Diese Berechnung ergibt Werte, die annähernd mit den gefundenen Ritzhärten dieser Gläser übereinstimmen. Die Zahlen seien in der folgenden Übersicht mitgeteilt:

Glas Nr.		F_1	H_{Mohs} (n. Zeichnung 2)	H_A	$\frac{10 \cdot F_1}{H_A}$
2	Schweres Bleisilikat	12,05	4,7	210	0,573
4	Schwerstes Bleisilikat	12,13	4,7	183	0,664
13	Kalisilikat	12,40	5,4	278	0,446
10	Kalibleisilikat	13,10	6,0	173	0,760
6	Natronzinksilikat	14,30	6,5	272	0,552
12	Jenaer Normalglas	14,70	6,6	266	0,583
9	Bleiborosilikat	15,40	6,7	244	0,632
5	Natronborosilikat	15,50	6,7	274	0,566
14	Baryumphosphat.....	16,40	6,9	217	0,757
8	Natronborat	16,40	6,9	219	0,780
7	Baryumsilikat	16,90	7,3	316	0,536

Die absoluten Härten H_A (nach Auerbach) zeigen wohl im allgemeinen denselben Gang wie die Werte der Funktion F_1, jedoch sind mehrere unerklärliche Abweichungen vorhanden, entsprechend dem, daß Auerbach ebenfalls ein durchgreifendes Prinzip bei der Härte des Glases nicht hat finden können. Auch den einzelnen Bestandteilen Koeffizienten zuzuweisen, erwies sich als gänzlich unmöglich, selbst bei der Annahme negativer Koeffizienten. Es braucht kaum gesagt zu werden, daß diese nach den in der vorliegenden Arbeit angestellten Überlegungen gar keinen Sinn haben.

Wenn nun auch beim Glase in bezug auf die Härte keinerlei Gesetzmäßigkeit festzustellen ist, so geht jedoch aus der annähernden Übereinstimmung der berechneten und bestimmbaren Härtezahlen hervor, daß das Glas ein Ionengitter haben muß, wenn auch ein unregelmäßiges. Da das Glas ein homogener Körper ist und die Röntgenuntersuchung ein regel-

[1]) Zusammenfassendes: Hovestadt, Jenaer Glas, Jena 1900, S. 174.

Digitized by Google

mäßiges Kristallgitter nicht erkennen läßt, so kann es nur ein Misch-Ionengitter sein, in welchem alle vorhandenen Stoffe in einem gleichmäßigen Verteilungszustand sich befinden. Von einem Molekülgitter kann keine Rede sein, da in diesem Fall für die Härtezahl nach Mohs etwa 1—2 herauskommen müßte. Es erscheint bemerkenswert, daß die Begriffsbestimmung für das Glas als Misch-Ionengitter sich hieraus ergibt. Wenn man das Glas als ein solches Misch-Ionengitter auffaßt, in welchem die Restaffinitäten der Ionen, und zwar die einer jeden Verbindung auf die anderen eine nach Grad und Menge wechselnde Anziehung ausüben, so erkennt man, daß die Härte derartig vielfältig zusammengesetzter Gitter genau auszurechnen eine unmögliche Aufgabe darstellt. Aber es lassen sich unter diesem Gesichtspunkt vielleicht eine Reihe anderer summarischer Eigenschaften betrachten. Insbesondere scheint dies für die elektrolytische Leitfähigkeit möglich. Man könnte hiernach nicht mehr von Salzen sprechen, sondern nur noch von Oxyden im Glase, nicht mehr von Dissoziation in Na- und SiO_3-Ionen, die in vielen, auch neueren Arbeiten noch angenommen wird. Es kommt also wohl nur eine Dissoziation der Oxyde selbst in Frage, also z. B. von Na_2O in $2\,Na + O$.

Über die Anwendung dieser Vorstellungen sei später in einer ausführlichen Arbeit berichtet, die zeigen wird, daß die hier entwickelten Ansichten und Gesetzmäßigkeiten trotz ihrer nur ungefähren Gültigkeit sehr fruchtbar sein können für die Erklärung und Zusammenfassung anderer Eigenschaften.

V. Die Härte der Metalle

Die Härte der Metalle ist bestimmbar als absolute Härte, als Fließdruck und als Ritzhärte; für alle drei Bestimmungsarten liegen Zahlen vor. Die beiden letztgenannten Messungen lassen sich auf die Auerbachschen absoluten Härtezahlen beziehen. Die Fließdrucke in kg für 1 qmm sind den Auerbachschen absoluten Härtezahlen, in erster Annäherung sicherlich, proportional, jedenfall bei den Metallen. Es liegen z. B. Messungen vor für Blei, bei dem der Fließdruck und die absolute Härte gleich sind, also im Gegensatz zu Chlornatrium, wo das Verhältnis beider 20 : 65 ist. Man begeht also wohl bei Metallen keinen großen Fehler, wenn man überall den gemessenen Fließdruck mit der absoluten Härte gleichsetzt. Für die spröden Körper oder die sehr harten Metalle ist die Härte nach Mohs vielfach gemessen worden, und es liegen hierfür eine Reihe von Angaben vor. Diese Härtezahlen lassen sich mit Hilfe der Zeichnung 3 auf Auerbachsche Härtezahlen umrechnen.

In den folgenden Berechnungen werden nach allen drei genannten Meßverfahren erhaltene Werte benutzt. Dort, wo absolute Zahlen bekannt

Digitized by Google

waren, werden diese bevorzugt, dann die Fließdruckbestimmungen, und schließlich werden auch die Ritzhärtezahlen für das mittlere Gebiet der Mohsschen Skala zugrundegelegt. Zunächst wurde festzustellen versucht, ob auch bei den Metallen der Wertigkeit ein ähnlicher Einfluß auf die Härte zukommt wie bei den Verbindungen. Es wurde zunächst der Verlauf der Werte für die Funktion $\frac{\text{Wertigkeit}^2}{\text{Atomgewicht}^{2/3}}$ berechnet für die Ritzhärten, und zwar für diejenigen Elemente, bei denen man in erster Linie annehmen kann, daß ihnen auch im freien Zustand eine bestimmte Valenz zukommt, Es sind dies die Elemente der Vertikalreihen, die mit Li, Be, B, C beginnen, d. h. die Metalle. Die Metalloide sind aus dieser einfachen Betrachtungsweise herauszulassen, da sie weder ein Atom- noch ein Ionengitter haben. Von einigen, wie Antimon, Wismut, Schwefel ist bereits bekannt, daß sie ein Molekülgitter haben; von anderen wie z. B. Phosphor, Arsen ist dies wahrscheinlich, von noch anderen wie Stickstoff, Sauerstoff, Chlor kann dies bestimmt erwartet werden.

In der folgenden Darstellung, Zeichnung 4, ist nun nicht der Wert für die Funktion selbst eingetragen, sondern der für die Ritzhärte, die man hieraus nach Zeichnung 3 bestimmen kann. Die Punkte bedeuten also die theoretisch auf Grund der Formel voraus berechneten Ritzhärten der Metalle. Unter diesen Punkten ist jeweils die gefundene Ritzhärte dieser Metalle eingetragen.

Zu den benutzten Zahlenwerten ist zu bemerken, daß die Ritzhärten des chemisch reinen Titans und Zirkons bisher noch nicht genau bestimmt sind. Das ganz reine Titan wird von Hunter[1]) als „hart und spröde, in der Kälte aber leicht schmiedbar, bei niedriger Rotglut etwa wie rotwarmes Eisen" bezeichnet. Man begeht also wohl keinen großen Fehler, wenn man seine Härte als etwa zwischen 5 und 6 liegend annimmt (härter als Eisen, weicher als Chrom). Über die Härte des ganz reinen Zirkons gibt eine neue Arbeit von A. E. van Arkel und J. H. de Boer[2]) gute Anhaltspunkte. Die Härte wird danach sicherlich unter 4 liegen. Thorium ist nach eigenen Beobachtungen ein weiches Metall, dem Blei und dem Thallium sehr ähnlich. Seine Härte wurde geschätzt zu etwa 2,2.

Zweierlei geht aus den Kurven hervor,

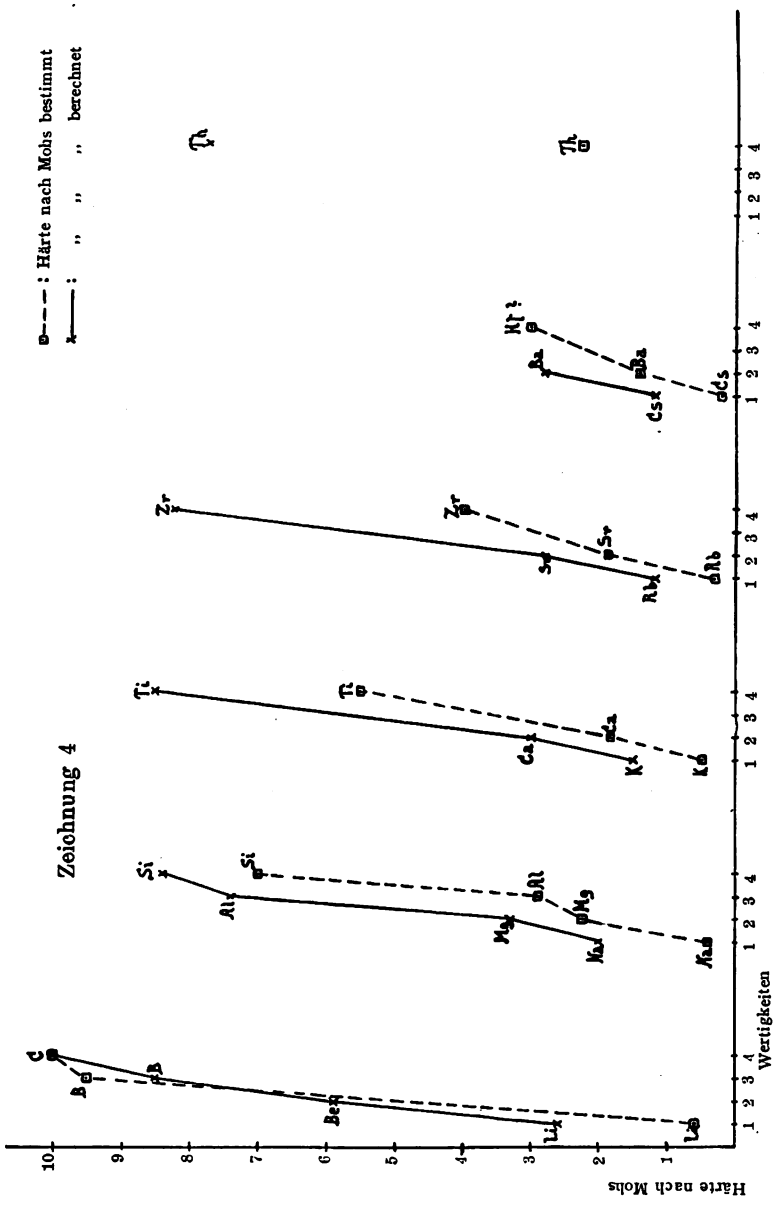
1. daß die Werte der Funktion $\frac{W^2}{A^{2/3}}$ und die Härtezahlen nach Mohs bei diesen Elementen in gleicher Weise periodisch verlaufen,

2. daß die bestimmten Härtezahlen dieser Elemente von den berechneten um so mehr abweichen, je metallischer das Element ist, d. h. je weiter

[1]) M. A. Hunter, Journ. Amer. Chem. Soc. **32** 330.

[2]) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **148** (1925), 345.

Digitized by Google



Digitized by Google

es rechts und je weiter es unten im periodischen System steht. Sehr deutlich wird dies, wenn man den Abstand betrachtet, den die gemessenen und berechneten Härten der Elemente C, Ti, Zr, Th aufweisen; diese Abstände werden in der Richtung der größeren Atomgewichte größer und größer.

Ein viel weniger befriedigendes Bild gibt die Darstellung der reinen Atomkonzentration ohne den Valenzfaktor nach Bottone[1]). Nach dieser Darstellung wäre das Aluminium härter als das Silizium, das Natrium härter als das Kalzium, Silizium und Magnesium wären annähernd gleich hart. Ferner wäre von den hier nicht in der Kurve genannten Elementen das Nickel bedeutend härter als Vanadin und Chrom, das Palladium härter als Zirkon, das Gold härter als das Tantal und dergleichen mehr.

Dies schon bei der Hauptgruppe auffällige Zurückbleiben der Härte der metallischen Elemente hinter der berechneten verstärkt sich noch besonders bei den Elementen der längeren Perioden und denen der 8. Gruppe (Eisen- und Platingruppe). Diese großen Unterschiede können nicht durch Raumgitterverschiedenheiten erklärt werden.

Die Erklärung hierzu führt zu einem Zusammenhang der Härte mit der elektrischen Leitfähigkeit, auf den im folgenden näher eingegangen sei.

VI. Härte und metallische Leitfähigkeit[2])

1. Freie und gebundene Elektronen bei Metallen

Es ist nach dem Gesagten anzunehmen, daß bei der Härtefunktion statt der Gruppenwertigkeit nach dem periodischen System hier eine verminderte Wertigkeit in Betracht kommt, die je nach der Stellung im periodischen System verschieden sein kann. Über die Größe dieser Wertigkeit hat man Anhaltspunkte. Es sei hier an die Untersuchung über den Schmelzpunkt[3]) erinnert, in der die Vorstellung entwickelt wurde, daß bei Elementen ein Teil der Valenzelektronen gebunden, ein Teil frei ist, und der gebundene Teil die Höhe des Schmelzpunkts, der freie Teil die metallische Leitfähigkeit bedingt. Die Richtigkeit dieser Vorstellung, daß die freien Valenz-

[1]) Winkelmanns Handbuch der Physik S. 869. Bottone, Chemical News **27** (1873), 215.

[2]) Mehr und mehr hat man in letzter Zeit die Elektronenleitfähigkeit als Haupteigenschaft des metallischen Zustandes erkannt. Übersichtlich und zusammenfassend wurde dieser Gegenstand von Prof. Dr. Eucken in dem in Breslau am 15. Oktober 1925 gehaltenen Vortrag behandelt: Was ist ein Metall? Siehe Zeitschrift für Metallkunde **18** (1926), 182. Für einen Hinweis hierauf sowie für einige andere sehr wertvolle Anmerkungen ist der Verfasser Herrn Prof. Eucken zu großem Dank verpflichtet. Siehe ferner die Arbeit des Verfassers: Über die Arten des festen Zustandes. Zeitschrift für Physik **31** (1925), 823.

[3]) E. Friederich u. L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. Chem. **145** (1925), 251.

Digitized by Google

elektronen die elektrische Leitfähigkeit (Elektronenleitfähigkeit) in festem Zustand hervorrufen, wurde bei chemischen Verbindungen dargetan[1]). Für Ausnahmen einer Reihe von Verbindungen, bei denen Leitfähigkeit nicht eintritt, und für die das Kohlenoxyd das beste Beispiel darstellt, wurde eine Erklärung gegeben. Für die große Reihe der Verbindungen und festen Lösungen zwischen Metallen darf also angenommen werden, daß der Zustand der Elektronen im Gitter, ob gebunden oder frei, die Größe der Härte und die Höhe des Schmelzpunktes bedingt. Man kann also sowohl aus der Höhe des Schmelzpunktes als auch aus dem Härtegrad auf die Anzahl der sich betätigenden Valenzelektronen schließen und auf die Anzahl der freien Elektronen, die die Leitfähigkeit bedingen. Einwandfreier als aus dem Schmelzpunkt erscheint diese Berechnung aus der Härte, weil ihre Bestimmung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, während beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt Änderungen eintreten können, so daß beim Schmelzpunkt selbst dann andere Zustände vorhanden sind.

Setzt man also in dem Ausdruck $\frac{W^2}{A^{2/3}} = F_2$ für die Härte F_2 den Wert ein, der sich aus der Kurve in Zeichnung 3 ergibt, und setzt dann in diesem Ausdruck die Wertigkeit $= x$, so ist $x = \sqrt{F_2 \cdot A^{2/3}}$. Man kann also rückwärts die bei Zimmertemperatur wirksamen Valenzen für ein Metallatom ausrechnen, sowie die Anzahl freier Elektronen. Diese Berechnungen wurden bei einer Reihe von Metallen ausgeführt, vor allem bei denen, deren Härten genügend bekannt sind.

Eine Reihe von Metallen mußte aus der Betrachtung ausgeschlossen werden mangels genügender Kenntnis ihrer Härte und auch wegen zu niedrigen Schmelzpunktes, da in diesem Falle die Voraussetzung für diese Untersuchung, daß der Temperatureinfluß klein sein soll, nicht genügend erfüllt ist. Wegen der Metalloide sei an das auf S. 32 Gesagte erinnert. Die Alkalimetalle wurden trotzdem hier mit aufgenommen, weil bei ihnen infolge ihrer ausschließlichen Einwertigkeit die Verhältnisse offenbar einfacher liegen. Bei diesen mußte statt der Ritzhärte der Fließdruck der Rechnung zugrunde gelegt werden.

Zu diesen Härtezahlen der Metalle ist zu bemerken, daß sie an möglichst reinen Proben in ausgeglühtem Zustande bestimmt wurden.

Die Art der mechanischen oder thermischen Vorbehandlung hat bei den Metallen auf die Härte einen großen Einfluß. Durch Verkleinerung des Kristallgefüges kann die zu messende Härte ganz erheblich gegenüber der des Einkristalls gesteigert werden. Diese Unterschiede haben wohl an

[1]) E. Friederich, Zeitschr. f. Physik 31 (1925), 823.

Digitized by Google

und für sich mit der elektrischen Leitfähigkeit wenig zu tun, wenn auch eine mit der großen Steigerung der Härte durch Bearbeitung und dergl. gleichlaufende geringe Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit eintritt. In diesem Zusammenhang ist daher wohl anzunehmen, daß bei einer Reihe von Metallen die Härte gegenüber der des Einkristalls noch zu hoch angenommen ist. Bei Messung von Einkristallen würden erst die richtigen Werte für den Fließdruck erhalten werden. Die Ritzhärtebestimmung wird jedoch von dieser Ungenauigkeit weniger betroffen.

Soweit für diese Berechnung die absoluten Härten oder die Fließdrucke zugrunde gelegt wurden, wurde der entsprechende Wert der Härtefunktion erhalten aus $\frac{H}{F_2} = 386$, d. h. dem Mittel der Werte für Steinsalz und Diamant, siehe S. 27. In der Wahl von 386 für dies Verhältnis scheint eine Willkür zu liegen; aber diese Berechnungen seien einmal unter der Voraussetzung gemacht, daß das Coulombsche Gesetz streng gültig ist. Eine Stütze für diese Berechnung kann jedoch darin erblickt werden, daß dieser Wert für $\frac{H}{F_2} = 386$ bei den Alkalimetallen den Wert annähernd 1 für die Anzahl der freien Elektronen liefert, was mit anderen Überlegungen übereinstimmt. Diese Willkür ist jedoch nur vorhanden bei den Metallen, bei denen der Fließdruck zugrunde gelegt ist. Für die Metalle, bei denen die Mohs-Härte zugrunde gelegt ist, wurde der Wert der Funktion $\frac{W^2}{A^{2/3}}$ unmittelbar aus der Kurve der Zeichnung 3 entnommen, in der die Abhängigkeit beider auf Grund der Zahlen der Tabelle S. 25 angegeben ist.

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Bezeichnungen der Metalle, in der zweiten die Härtezahlen nach Mohs, in der dritten den Wert der Härtefunktion $\frac{(\text{Wertigkeit}^2)}{A^{2/3}}$, in der vierten die hieraus errechnete in bezug auf Härte und Schmelzpunkt für ein Atom wirksame Anzahl von Elektronen, in der fünften die Anzahl freier Elektronen, ebenfalls für ein Atom.

Den erhaltenen „Zahlen der freien Elektronen für 1 Atom" kommt, wie aus der Art der Berechnung hervorgeht, nur der Wert einer ungefähren Schätzung zu. Bei der Betrachtung dieser Ergebnisse muß ferner daran erinnert werden, daß sie sich ausschließlich auf Zimmertemperatur beziehen.

Die Alkalimetalle haben eine sehr geringe Elektronenbindung. Auf ein Atom kommen im Mittel nur 0,1—0,2 Bindungen. Dies entspricht einer bereits früher von Abegg aus anderen Gründen geäußerten Ansicht: „Wenn kleine Schmelzwärme, die in analogen Reihen dem Schmelzpunkt meist parallel läuft, auf einfachen Molekularzustand gedeutet werden darf,

Digitized by Google

Element	Härte abs. = absolute Härte F = Fließdruck M = Härte n. Mohs	$A^{2/3}$	Wertigkeit W aus $\frac{W^2}{A^{2/3}} = F_2$	freie Elektronen für 1 Atom
Li	F 1,70[1])	5,52	0,158	0,842
Na	F 0,28[1])	8,25	0,079	0,921
K	F 0,22[1])	12,6	0,086	0,914
Rb	F 0,11[1])	15,8	0,088	0,922
Cu	abs. 95[2])	3,68	0,963	1,037
	,, 143 (hart)		1,18	0,82
Ag	abs. 91[2])	4,75	1,07	0,93
Au	abs. 97[2])	4,67	1,1	0,9
Mg	M 2[3]) 3[6]) 2,3[5])	5,82	0,96	1,04
Ca	M 1,5–3[4]) 2,2–2,5[5])	8,68	1,18	0,82
Zn	F 75,0[1])	4,41	0,94	1,06
Cd	F 31,0[1])	5,51	0,67	1,33
B	M 9,5[3]) >9[5])	2,78	3,46	0
Al	abs. 52[2])	4,61	0,8	2,2
In	F 3,06[1])	6,23	0,25	2,75
Tl	F 5,80[1])	6,67	0,32	2,78
C	M 10	2,27	4,00	0
Si	M 7,0	5,25	2,93	0,8
Ti	M 5,5	4,81	2,4	1,6
Zr	M >4	5,92	2,3	1,7
Th	M 2,2[7])	7,62	0,98	3,11
Sn	F 10,5[1])	6,42	0,42	3,57
Pb	abs. 10[2])	6,93	0,43	3,57
Ta	M 6,0[7])	4,16	2,57	2,43
Cr	M 6,0[7])	3,91	2,30	3,70
Mo	M 5,5[7])	4,41	2,34	3,66
W	M 7,5[7])	4,50	3,00	3,00
Fe	M 4,0[7])	3,65	1,84	6,16
N	M 2,9[7])	3,53	1,30	6,70
Os	M 7,0[3])	4,12	2,69	5,31
Ir	M 6,5[3])	4,18	2,53	5,47
Pt	M 4,3[3])	4,34	2,07	5,93

[1]) N. S. Kurnakowu. S. F. Zemczuzny, Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektronik **11** (1914), 28.

[2]) G. Berndt, ebenda.

[3]) J. R. Rydberg, ebenda.

[4]) H. Moissan, C. r. **127** (1898), 584.

[5]) O. Ruff und W. Plato, Ber. **35** (1902), 3612.

[6]) Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie.

[7]) Nach eigenen Versuchen.

Digitized by Google

insofern kleine Arbeit gegen intermolekulare Kräfte zu leisten ist, so sprechen die Schmelzpunkte

Cs	Rb	K	Na	Li	Cu	Ag	Au
26,5°	38,5°	62,5°	97°	186°	1084°	962°	1064°

jedenfalls dafür, daß die Alkalimolekeln einatomig oder doch einfacher als die Schwermetallmolekeln konstituiert sind, also geringere Affinität zwischen den Atomen ersterer als letzterer besteht".

Bei Kupfer, Silber, Gold ergibt sich eine Bindung für ein Atom von etwa 1. Dies ist in Einklang mit der Höhe des Schmelzpunkts, der etwa dem der heteropolaren einatomigen Verbindungen z. B. dem Chlornatrium entspricht. Nimmt man diese Metallatome von Kupfer, Silber und Gold als zweiwertig an, so ergeben sich nach Abzug des einen gebundenen Elektrons dieselben Zahlen für die freien Wertigkeitselektronen wie bei den Alkalimetallen in guter Übereinstimmung mit der in beiden Fällen guten elektrischen Leitfähigkeit.

In der zweiten Gruppe ergeben Magnesium und Kalzium Werte um 1 herum, etwa entsprechend ihrem Schmelzpunkt. Die Werte für Zink und Kadmium stimmen mit der Reihenfolge ihrer Schmelzpunkte gut überein.

In der dritten Gruppe ergibt Bor einen Wert von etwas über 3. Der über 3 hinausgehende Betrag kann an der Ungenauigkeit der Unterlagen liegen. Der Wert 3 stimmt sehr gut überein mit der mangelnden Leitfähigkeit des Bors bei Zimmertemperatur und ebenso mit seinem hohen Schmelzpunkt. Aluminium ergibt 0,8 als Zahl der freien Elektronen, der Größenordnung nach übereinstimmend mit der Höhe des Schmelzpunkts und der Leitfähigkeit von Zink und Magnesium. Indium und Thallium ergeben beide ziemlich übereinstimmend sehr niedrige Werte für die Elektronenbindung um 0,3 herum, entsprechend dem niedrigen Schmelzpunkt; der Wert für Indium liegt etwas niedriger, ebenso auch sein Schmelzpunkt.

In der vierten Gruppe ergibt Kohlenstoff als Diamant 4,00, bei Leitfähigkeit 0. Silizium ergibt 2,9, also etwa 1,1 freie Elektronen für 1 Atom, entsprechend der Tatsache, daß dies Element eine immerhin erhebliche Leitfähigkeit aufweist. Bei Titan-, Zirkon-, Thoriummetall sind die Werte für die Anzahl der freien Elektronen in Einklang mit der Höhe des Schmelzpunkts. Zinn und Blei weisen demgegenüber eine nur geringe Elektronenbindung auf.

In der fünften Gruppe ist Tantal bemerkenswert, durchaus entsprechend seinem hohen Schmelzpunkt; sein Wert ist 2,57, der für Wolfram, siehe unten, 3,00.

In der sechsten Gruppe ergibt Chrom den Wert 2,39, Molybdän 2,34, Wolfram 3,00, entsprechend dem Ansteigen ihrer Schmelzpunkte. Eisen,

Digitized by Google

Osmium, Iridium, Platin ergeben ebenfalls Werte, die ihren Schmelzpunkten entsprechen.

Im allgemeinen liegen die errechneten Wertigkeiten unter denen, die den Wertigkeitszahlen im periodischen System entsprechen, d. h. unterhalb der Anzahl der äußeren (Valenz-) Elektronen.

Die Fälle, bei denen dies nicht zutrifft, sind das Bor und der Kohlenstoff; bei ihnen entsprechen die aus der Härte errechenbaren Wertigkeiten ihren Wertigkeiten nach dem periodischen System. Die beiden erstgenannten sind Nichtleiter des elektrischen Stroms, während alle anderen Metalle der vier ersten Gruppen meist vorzügliche Leiter des Stroms sind. Gerade diese beiden Fälle unterstützen ganz besonders die Annahme, die als ein Hauptergebnis dieser Untersuchung folgendermaßen ausgesprochen sei: Bei den Elementen, insbesondere den Metallen, ist ein Anteil verfügbarer äußerer Elektronen, d. h. der Wertigkeitselektronen, in dem Gitter fester gebunden, vielleicht nach Art der chemischen Verbindungen und bewirkt den Zusammenhalt im festen Zustand, insbesondere die Härte und den hohen Schmelzpunkt, in erster Linie; der dann noch verbleibende Teil der Wertigkeitselektronen bleibt frei beweglich und bedingt die elektrische Leitfähigkeit, sowie überhaupt alle Eigenschaften des metallischen Zustands. Die Wertigkeit des Atoms erscheint hiernach für die mechanischen Eigenschaften des daraus aufgebauten Gitters als grundlegend.

Diese Annahme steht nirgends im Widerspruch mit den oben aus der Härte errechneten Elektronenzahlen, wenn auch ein engerer Zusammenhang zwischen diesen und der Größe der atomaren elektrischen Leitfähigkeit nicht nachweisbar ist. Berechnungen des atomaren Leitvermögens nach Cassel[1]), jedoch bei Zimmertemperatur ergaben für Li 65, Na 185, K 193, Cu 237, Ag 319, Au 213, Mg 134, Ca 165; für alle anderen in der Aufstellung S. 37 genannten Metalle ergaben sich Werte unter 100. Nicht nur die Alkalimetalle und Kupfer, Silber, Gold, sondern auch die Alkalierdmetalle (Ca und Mg), deren Anzahl freier Wertigkeitselektronen sich nach der obigen Aufstellung ebenfalls zu etwa 1 ergab, haben also nach dieser Berechnung übereinstimmend die höchste atomare Leitfähigkeit. Ist diese Zahl größer (oder kleiner, siehe Lithium) als 1, so ist die Leitfähigkeit niedriger. Nur angedeutet sei, daß auch bei chemischen Verbindungen ein einzelnes freie (Wertigkeits-) Elektron für ein Metallatom eine größere metallische Leitfähigkeit bedingt als ein System von zweien oder mehr Elek-

[1]) H. Cassel, Zeitschr. f. Phys. **33** (1925), 477.

Digitized by Google

tronen, siehe z. B. die Leitfähigkeit der Verbindungen WO_2 und W_2O_5, MoO_2 und Mo_2O_5 [1]). Es muß jedenfalls als eine sehr auffällige Erscheinung betrachtet werden, daß bei diesen Verbindungen zwei freie Elektronen eine schlechtere Leitfähigkeit bedingen als nur eine.

Es war zu erwarten, daß dieser hier behandelte Zusammenhang zwischen der mechanischen Eigenschaft der Härte und der Elektronenbindung sich in einer Gleichläufigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Härte äußern müsse. In der Tat ist dieser sehr enge Zusammenhang vorhanden, und es ist auch bereits von verschiedener Seite darauf hingewiesen worden.

2. Die Härte der Mischkristalle

Es ist bekannt, daß bei Mischkristallen die Härte und die Leitfähigkeit in engster gegenseitiger Abhängigkeit stehen. Hierauf ist wohl zuerst von Barus [2]) in einer auf Kohlrauschs Veranlassung ausgeführten Arbeit, dann besonders von Benedicks [3]) und von Kurnakow und Zemczuzny [4]) hingewiesen worden. Die letztgenannten geben folgende Beispiele an: Kupfer-Zink, Kupfer-Zinn, Kupfer-Nickel, Kupfer-Gold, Gold-Silber, Indium-Blei, Blei-Thallium.

Über die Härte von Kupfer-Nickel-Legierungen siehe auch die neuen Messungen von Sauerwald [5]), über ihre elektrische Leitfähigkeit die Messungen von E. Sedström [6]).

Kurnakow und Zemczuzny weisen selbst bei allen diesen Beispielen auf den merkwürdigen Zusammenhang beider Kurven hin. „Das Diagramm der Fließdrucke oder der Härte erweist sich als die Umkehrung des Leitfähigkeitsdiagramms." „Die Maxima des ersten entsprechen den Minimis des zweiten." In der Tat geht aus allen angeführten Beispielen diese außerordentlich genaue Entsprechung beider überzeugend hervor: Die Kurve der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zusammensetzung hat die Form einer Kettenlinie, die der Abhängigkeit der Härte die umgekehrte Form. Es ist dabei gleichgültig, ob die Härte als Ritzhärte, als Rückprallhärte [7]) oder als Fließdruck gemessen wurde. Dasselbe gilt auch für die Temperatur-

---

[1]) E. Friederich, Zeitschr. f. Phys. **31** (1925), 815; ferner E. Friederich u. L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. Chem. **145** (1925), 135—138.

[2]) C. Barus, Wiedemanns Ann. **7** (1879), 383.

[3]) C. Benedicks, ebenda.

[4]) N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuzny, Zeitschr. f. anorg. Chem. **60** (1908), 1; **64** (1909) 149.

[5]) F. Sauerwald, Zeitschr. f. anorg. Chem. **131** (1923), 57.

[6]) W. Guertler, Handbuch der Metallographie II, **2**, S. 288.

[7]) Über diese siehe z. B. die erwähnten Arbeiten von Berndt und von Sauerwald.

Digitized by Google

koeffizienten der Leitfähigkeit und wohl auch der Härte, worüber allerdings noch recht wenige Messungen vorliegen.

Nach der hier aufgestellten Theorie entspricht eine Zunahme der Härte einer Zunahme der Bindung von Elektronen, also einer Abnahme der Anzahl der freien Elektronen, die die elektrische Leitfähigkeit hervorrufen. Für beide Erscheinungen, die Härte und die elektrische Leitfähigkeit, kann man also zwanglos die gleichen Ursachen annehmen. Die Ursache der größeren Härte der Mischkristalle im Vergleich zu der der reinen Metalle ist nach Tammann in der im Falle verschiedener Atome größeren gegenseitigen Anziehungskraft dieser Atome zu suchen[1]). Diese Anziehungskräfte entweder der Atome des reinen Metalls unter sich oder der verschiedenen Atom der Mischkristalle unter sich sind im Wesen nichts anderes und nur dem Grade nach verschieden von den Anziehungskräften z. B. in dem Gitter der chemischen Verbindung ZrN mit der Härte größer als 9, dessen beide Bestandteile Zr und N für sich so sehr viel weicher sind.

Besonders auffällig wird dieser Zusammenhang in den Fällen, in denen Mischkristallbildung nur in begrenztem Umfange stattfindet, z. B. bei Kupfer und Silber. Auch dieses Beispiel hat Kurnakow[2]) untersucht. Aus dem Zusammenhang der Härte und Leitfähigkeit, siehe besonders die Zeichnung, geht hervor, daß dort, wo die Mischkristallbildung aufhört und mechanisches Gemenge vorliegt, die beiden Eigenschaften lineare Funktionen der Zusammensetzung sind.

Nicht unerwähnt mag in diesem Zusammenhang bleiben, daß die Änderung der Härte mit der Temperatur und die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur in vielen Fällen annähernd linear verläuft. In einer Arbeit von F. Sauerwald[3]) „Über die Abhängigkeit der Härte von der Temperatur" wird festgestellt, daß die fünf Metalle Kupfer, Aluminium, Zinn, Blei, Antimon ihre Härte mit der Temperatur linear ändern. Die Härte ist hierbei als spezifische Verdrängungsarbeit nach dem Rückprallverfahren gemessen. Wirft man einen Blick auf die Darstellung des Verlaufs der spezifischen Widerstände in Guertlers Handbuch, so erkennt man sofort, daß die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur bei diesen und vielen anderen Metallen nahezu linear verläuft. Als Ausnahmen fallen besonders Eisen und Nickel auf. Es ist bemerkenswert, daß diese Metalle auch die größte Unregelmäßigkeit zeigen in bezug auf den Temperaturkoeffizienten der Härte[3]).

---

[1]) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 3. Auflage, S. 332.

[2]) N. Kurnakow, N. Puschin und N. Senkowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **68** (1910), S. 137.

[3]) F. Sauerwald, Zeitschr. f. anorg. Chem. **140** (1924), 227.

Digitized by Google

Es wäre zur weiteren Aufklärung erwünscht, wenn die oben erwähnte Arbeit über die Änderung der Härte mit der Temperatur auf die hier untersuchten Elemente ausgedehnt würde. Besonders wichtig wäre es, zu untersuchen, ob bei Elementen, die bei höherer Temperatur sich in andere Modifikationen verwandeln, wobei sich die elektrische Leitfähigkeit sprunghaft ändert[1]), sich auch die Härte sprunghaft ändert.

In diesem Zusammenhang ist auch auf die sprunghafte Änderung der elektrischen Leitfähigkeit hinzuweisen, die beim Schmelzen eintritt. Siehe z. B. die oben erwähnte übersichtliche Darstellung in Guertlers Handbuch. Da ja die Härte vor dem Schmelzen nicht gleich Null wird, sondern einen endlichen Wert behält, so ist es erklärlich, daß beim Schmelzen in der elektrischen Leitfähigkeit ebenfalls ein Sprung eintritt.

Man müßte hiernach nun den Schluß ziehen, daß durch Vermischen zweier Metalle, die in festem Zustande Mischkristalle bilden, eine Änderung der Zahl ihrer freien Elektronen stattfindet. Bei reinen Metallen hat man nun bisher diese Zahl als von der Temperatur unabhängig angesehen. Nach dem hier Gesagten wäre es möglich, daß diese Zahl auch bei ihnen sehr wohl veränderlich ist mit der Temperatur; gleichzeitig und unabhängig hiervon bestände dann eine starke Beeinflussung der freien Elektronen (der elektrischen Leitfähigkeit) durch die Temperatur.

3. Bemerkung über die Ursache der Härte des Stahls

Über die Ursachen der Härte des Stahls ist eine ganze Reihe von Ansichten geäußert worden, siehe z. B. Guertlers Handbuch.

C. Benedicks[2]) und später Kurnakow und Zemczuzny[3]) wiesen darauf hin, daß auch bei den Kohlenstofflegierungen des Eisens die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Härte eng miteinander verbunden sind.

Nach den hier entwickelten Ansichten muß man annehmen, daß der Kohlenstoff im Eisen (Stahl) unter Wirksamkeit seiner chemischen Wertigkeiten in fester Lösung als Mischkristall mit Eisen vorhanden ist, d. h. die C-Atome müßten in dem Eisengitter gleichmäßig verteilt eingebaut sein. Berechnet man nach der oben angegebenen Formel die Härte für diesen Fall aus der Menge des C unter der Annahme von vier Bindungen, so findet

---

[1]) Siehe z. B. über das Silizium in Guertlers Handbuch II, 2, S. 112 die Messungen von Koenigsberger und Schilling.

[2]) C. Benedicks, Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektronik 13 (1916) 399ff. und Zeitschr. f. Phys. Chem. 40 (1902), 545.

[3]) N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny, ebenda.

Digitized by Google

man, daß dies bei weitem nicht ausreicht. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Wertigkeit anderer Fe-Atome unter sich durch die Gegenwart des C beeinflußt wird, so daß eine größere Festlegung von bisher freien Elektronen eintritt in Form von Valenzelektronen, d. h. wie bei chemischen Verbindungen. Die Vorstellung, daß die Wirkung eines fremden Atoms im Gitterzusammenhalt sich über die nächsten Nachbaratome hinaus erstreckt, hat sich bereits auf verschiedenen Gebieten als zweckmäßig erwiesen. Es sei erinnert an die Fernwirkung von Substituenten in der organischen Chemie, ferner an die Zentren bei Phosphoren und an die Wernersche Theorie.

Im Zusammenhang hiermit wird es nicht auffällig erscheinen, daß außer dem Eisen auch das Chrom die Eigenschaft der Härtbarkeit bei geringem Kohlenstoffgehalt zeigt. Durch Zumischung von 3% C steigt, wie Moissan zuerst beobachtet hat, dessen Härte von 6 auf über 9[1]).

*

VII. Zusammenfassung

In ähnlicher Weise wie bereits früher beim Schmelzpunkt wird der Versuch gemacht zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten bei der Härte chemischer Verbindungen und der Elemente und hier ebenso wie dort ein sehr großer Einfluß der Wertigkeit festgestellt. Zunächst ergibt die bereits früher von anderer Seite versuchte Darstellung der Härte als Funktion der Atomkonzentration durch Hinzufügung eines Wertigkeitsfaktors bei einfachen chemischen Verbindungen dieselbe Reihenfolge der Härte wie die Mohssche Skala und die Reihe der absoluten Härten nach Auerbach. Diese Härtefunktion wird benutzt, um aus der chemischen Formel und dem spezifischen Gewicht die Härte chemischer Verbindungen einigermaßen genau zu berechnen; diese Härte kann dann durch Vergleich mit bekannten Werten auch in Härtegraden nach Mohs angegeben werden.

Als das Hauptergebnis der Untersuchung wird angesehen, daß sich die Härte der festen Stoffe, soweit sie Ionen- oder Atomgitter darstellen, in erster Annäherung als elektrostatische Anziehung nach dem Coulombschen Gesetz auffassen läßt. Die genaue Gültigkeit dieses Gesetzes wird offenbar durch die Wirkung der Restaffinitäten verhindert.

In bezug auf die stromleitenden Elemente wurde die Vorstellung entwickelt, daß ein Teil der Wertigkeitselektronen in derselben Weise wie bei den

[1]) E. Friederich u. L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. Chem. 145 (1925), 183.

Digitized by Google

Verbindungen, die Atomgitter haben, die Härte bedingt; der übrigbleibende Teil der Wertigkeitselektronen bedingt die elektrische Leitfähigkeit. Die Hauptstütze für diese Theorie der elektrischen Leitfähigkeit wird erblickt in dem nahen Zusammenhang zwischen Härte und elektrischer Leitfähigkeit, insbesondere bei Mischkristallen.

* * *

Für vielfache Mithilfe bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit bin ich Fräulein Dr. Lieselotte Sittig zu großem Danke verpflichtet.

Digitized by Google

PH

Fortschritte der Chemie,
Physik und physikalischen Chemie

herausgegeben von **Professor Dr. A. Eucken, Breslau**

Band 18 Heft 12

[Schlußheft des Bandes]

Serie A und B

Über die Härte anorganischer Verbindungen und die der Elemente

von

Dr. Ernst Friederich

THE LIBRARY OF THE
JAN 20 1927
UNIVERSITY OF ILLINOIS

Mit 4 Figuren im Text

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1926

Digitized by Google

Die

„Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie“

enthalten Arbeiten aus allen Gebieten der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, in denen ein Überblick über die Entwickelung und den gegenwärtigen Stand einzelner nicht allzu eng begrenzter Probleme geboten wird. In der Regel wird es sich hierbei nicht um einfache Sammelreferate handeln, sondern die Veröffentlichungen werden den Charakter von Originalarbeiten tragen, in denen einzelne Forscher über ihr eigenes Arbeitsgebiet und die auf ihm im Laufe der letzten Zeit erzielten Fortschritte berichten.

Es besteht die Absicht, durch die „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie“ zur Bekämpfung der immer mehr hervortretenden Mängel beizutragen, die mit der fortschreitenden Spezialisierung der einzelnen Fächer verknüpft sind, insbesondere soll durch sie dem gerade gegenwärtig besonders hervortretenden Bedürfnis nach einer engeren Fühlungnahme zwischen chemischer und physikalischer Forschung entsprochen werden. Die Veröffentlichungen werden daher einen solchen Charakter tragen, daß sie nicht nur für die Vertreter des engeren Faches von Interesse sind, sondern auch weiteren Kreisen Anregungen bieten.

Jedes Heft der „Fortschritte“ enthält nur eine Abhandlung und ist auch einzeln käuflich. Die Hefte erscheinen in zwangloser Folge und werden zu je etwa 40 Bogen enthaltenden Bänden zusammengefaßt, deren Bezugspreis vorläufig auf 30 M.*) festgesetzt ist. Je nach seinen Bedürfnissen kann der Leser entweder sämtliche Hefte beziehen oder nur Hefte mit Abhandlungen vorwiegend chemischen Inhaltes (Serie A), oder solche mehr physikalischen Inhaltes (Serie B). Die physikalisch-chemischen Abhandlungen werden, je nach ihrem Charakter, auf Serie A und B verteilt; einzelne von ihnen, die von allgemeinerer Bedeutung sind, gehören sowohl zu Serie A als auch zu Serie B. Der Umfang je eines Bandes der Serie A und B wird etwa 25 Druckbogen, der Bezugspreis 20 M.*) betragen.

*) Die obigen Preise sind unverbindlich

Fortsetzung S. 3 des Umschlages

Digitized by Google

Soeben erschien: *November 1924*

Chemische Konstitution
und
Pharmakologische Wirkung

ihre Beziehungen zu einander bei den
Kohlenstoffverbindungen

Eine Pharmakologie der Kohlenstoffverbindungen
bekannter Konstitution

von

Prof. Dr. med. et phil. **Adolf Oswald**

X u. 892 S. In Halbleder geb. 42 Goldmark, 10 Dollar

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin
W 35 Schöneberger Ufer 12a — Postscheckkonto Berlin 217

Digitized by Google

Vorwort

Motto:
Säen und pflanzen wir frisch, dem
inneren Drang zu genügen!
Wird auch die Ernte nicht uns —
ernte die Früchte, wer kann.
Ottfried Mylius

Das Studium der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung der Kohlenstoffverbindungen erfreut sich in der jüngeren Zeit eines vermehrten Zuspruchs. Diese sehr zu begrüßende Erscheinung hat ihren Grund darin, daß mehrere Disziplinen aus ihm Förderung schöpfen.

In erster Linie ist die Pharmakologie zu nennen. Sie wird durch diese Forschungsrichtung aus ihren empirischen Bahnen gehoben und auf eine rationelle Basis gestellt. Wie sie schon längst erkannt hat, liegt ihr letztes Ziel nicht in der Erkenntnis der Wirkung der in der Natur vorkommenden oder vom synthetischen Chemiker gewonnenen Substanzen auf den Organismus, sondern darin, aufzuklären, an welche Teile der mitunter recht kompliziert gebauten Moleküle diese Wirkung gebunden ist. Dieses Ziel kann sie nur durch die Ermittelung der Beziehungen zwischen chemischem Bau und physiologischem Effekt erreichen.

Mit Hilfe der solchermaßen gewonnenen Errungenschaften wird sie in den Stand gesetzt, selbst synthetisch vorzugehen und dem Arzneimittelchemiker ratend beizustehen. Die mit der Pharmakologie eng verbundene Arzneimittelchemie erfährt somit von den auf diesem vergleichenden Wege erreichten Resultaten, wie schon viele Beispiele dartun, mächtige Förderung. Durch die Fortschritte der Chemie wird ihrerseits diese Art vergleichender Pharmakologie ermöglicht.

Weiterhin erwachsen aus der Aufklärung der physiologischen Wirkung chemischer Atomgruppen der allgemeinen Pathologie und wissenschaftlichen Therapie Fortschritte. Man denke beispielsweise an die Fieberlehre, an die Lehre der Konstitutions- und Infektionskrankheiten, der Stoffwechselkrankheiten. Aus der Erkenntnis der antrifebril wirksamen chemischen Substanzen und der ihnen zugrunde liegenden Atomgruppierungen lassen sich nicht zu unterschätzende Rückschlüsse auf die Ursächlichkeit und den Vorgang des fieberhaften Prozesses ziehen. Die Wirksamkeit von Pharmacis bei Konstitutionskrankheiten, wie auch von Krankheiten überhaupt, insbesondere von Infektionskrankheiten, gestattet uns Einblicke in die den krankhaften Prozessen zugrunde liegenden Veränderungen im Zellchemismus, wie auch in die Eigenart und den biologischen Charakter der Infektionserreger. Insbesondere ermöglicht uns die toxische Wirkung vieler Substanzen Schlüsse auf die Ursache der verschiedensten Krankheiten und Krankheitserscheinungen, auf die zeitliche und konstituelle Disposition usw. zu ziehen.

Digitized by Google

Das Studium der Beziehungen zwischen chemischer Struktur und physiologischer Wirkung wird zunächst noch unendlich erschwert durch die zum Teil sehr große Rückständigkeit der Gewebs- und Zellchemie. Wir werden sehen, daß nur diejenigen Kohlenstoffverbindungen eine physiologische Wirksamkeit entfalten, welche mit dem Organismus eine chemische Reaktion eingehen. Da der Chemismus des lebenden Organismus für uns noch größtenteils in Dünkel gehüllt ist, ja wir die chemische Zusammensetzung nicht einmal der hauptsächlichsten Gewebs- und Zellbestandteile, der Proteine, der Lezithine usw. kennen, geschweige denn uns eine chemische Vorstellung vom lebenden Protoplasma machen können, ist es uns einstweilen noch nicht möglich über die Art der Reaktion eines Pharmakon mit der Zelle Klarheit zu verschaffen. Die Aufstellung einer chemischen Gleichung ist vor der Hand noch ein Ding der Unmöglichkeit, da man stets mit einer Unbekannten zu rechnen hat. In diese Verhältnisse bringt aber gerade die Erforschung der wirksamen Atomgruppen ein aufklärendes Licht. Durch die Aufdeckung der aktiven Teile der physiologisch wirksamen Substanzen werden wir in den Stand gesetzt, die im Organismus in Reaktion tretenden Atomgruppen zu erkennen. Die dieser Forschungsart eigene Methodik, mit ihren feinsten Nuancierungs- und Abstufungsmöglichkeiten, ist wie keine andere zur Ermittelung der so außerordentlich feinen vitalen Prozesse befähigt. Die Zellbiologie, wie die Biologie im allgemeinen werden durch sie mächtig gefördert.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß der lebende Organismus ein außerordentlich feiner Gradmesser ist für chemische Reaktionen und Ausschläge angibt, die durch keine chemische Methode zu erreichen sind. Durch die Bildung der spezifischen Antikörper z. B. werden molekulare Veränderungen kund gegeben, die sich einem rein chemischen Nachweis vollständig entziehen.

Wir ersehen aus dieser kurzen Skizzierung, daß zahlreiche Disziplinen an den Fortschritten des uns beschäftigten Wissenszweiges interessiert sind. Sowohl Pharmakologen und Arzneimittelchemiker wie Ärzte und Biologen werden ihn beachten müssen.

Die bisherigen Ergebnisse sind noch sehr lückenhaft. Nichtdestoweniger ist eine Zusammenstellung von großem Wert. Einmal treten aus ihr Lücken stärker hervor, andererseits lassen sich dadurch vermeintliche Lücken ausfüllen. Ebenso ergeben sich daraus neue Fragestellungen.

Der Stoff ist nach chemischen Gesichtspunkten angeordnet. Das hat seinen Grund darin, daß sich nur dann die dynamische Verwandtschaft vollkommen ermitteln und darlegen läßt, wie auch nur im Rahmen vergleichender Untersuchung die Wirksamkeit einer Substanz voll und ganz verständlich wird. Bei dieser Art des Vorgehens bekommen wir übrigens Aufschlüsse, die auf keinem anderen Wege erhältlich sind. Als zu beherzigendes Resultat wird sich in erster Linie ergeben, wie wenig

Digitized by Google

Körperklassen bisher systematisch durchuntersucht sind und welch' ungeheures und reiche Ernte versprechendes Arbeitsfeld noch vor uns liegt.

Ich übergebe das Buch der Öffentlichkeit mit der Bitte um Nachsicht. Es soll keine erschöpfende Darstellung geben, wenngleich ich mich möglichster Vollständigkeit bemüht habe. Doch lag es nicht in meiner Absicht, ein Handbuch zu schreiben, sondern unter Benützung von allerdings möglichst vielen Belegen die bisher aufstellbaren Gesetze darzutun.

Um den nachdenkenden Leser anzuregen, habe ich oft die Aufmerksamkeit auf Lücken gerichtet, mit Vorliebe dort, wo sie durch jetzt schon zu Gebote stehende Mittel ausfüllbar sind.

Dem fremden Stoff sind viele eigene Beobachtungen eingegliedert, ohne daß dies immer besonders hervorgehoben ist. Auch habe ich zahlreiche Angaben der Literatur in eigenen Versuchen nachgeprüft. Der Stoff ist in einen allgemeinen und speziellen Teil gegliedert. Im ersten werden die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten dargelegt, im zweiten die Körperklassen und -gruppen einzeln besprochen und, soweit möglich, die innerhalb ihrer Schranken geltenden Gesetze abgeleitet. In einer Einleitung werden allgemeine Gesichtspunkte dargelegt und in einem Anhang die Veränderungen, welche die chemischen Substanzen im tierischen Organismus durchmachen, an der Hand typischer Beispiele erörtert.

Ich habe jedem besprochenen chemischen Körper, auch dem einfachsten seine chemische Formel beigefügt. Ich bitte diese dem chemisch durchgebildeten Leser wohl überflüssig erscheinende Maßnahme damit zu entschuldigen, daß das Buch auch für chemisch weniger geschulte Kreise Interesse haben dürfte und dort dadurch das Verständnis wesentlich erleichtert wird.

Durch die Verzögerung der Drucklegung infolge der wirtschaftlichen Schwierigkeiten, sowie durch den Umstand, daß mir zwei große ausländische Fachzeitschriften erst nach Beginn der Drucklegung vollständig zur Verfügung standen, ist ein Nachtrag nötig geworden. Der Leser findet darin die dort niedergelegten Beobachtungen. Auf den allgemeinen Teil hat diese nachträgliche Einsicht in die Originalien keinen Einfluß gehabt.

Ich will nicht versäumen, an dieser Stelle Herrn Dr. chem. Lehrfeld für die durch seine uneigennützige und aufopfernde Hilfe bei der Herstellung von Präparaten und der Durchführung von Tierversuchen mir erwiesene Unterstützung bestens zu danken.

Herrn Prof. Cloetta sei für die bereitwillige Zurverfügungstellung der in seiner Privatbibliothek befindlichen, sonst mir schwer zugänglichen, vollständigen Serie des Journal of Pharmacology and experimental Therapeutics und der Archives internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie warm gedankt.

Zürich, im März 1924 **A. Oswald**

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 1

I. Allgemeiner Teil 25

II. Spezieller Teil 66

I. Aliphatische Verbindungen 66

a) Kohlenwasserstoffe 66

α) Grenzkohlenwasserstoffe 66

β) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 70

1. Äthylenreihe 70

2. Acetylenreihe 72

b) Alkohole 72

α) Einwertige Alkohole 72

β) Mehrwertige Alkohole 83

c) Aldehyde 85

d) Ketone 91

e) Äther 93

f) Säuren 96

α) Karboxylverbindungen 96

β) Sulfosäuren 102

g) Halogenhaltige Kohlenwasserstoffe 102

α) Chlorhaltige Kohlenwasserstoffe 102

β) Bromhaltige Kohlenwasserstoffe 114

γ) Jodhaltige Kohlenwasserstoffe 116

h) Ester 119

i) Säureamide 123

k) Nitro- u. Nitrosoverbindungen und Ester der salpetrigen und Salpetersäure 141

l) Cyanverbindungen 146

m) Schwefelverbindungen 151

a) Verbindungen mit nicht oxydiertem Schwefel 151

b) Verbindungen mit oxydiertem Schwefel 156

α) Sulfone 156

β) Sulfosäuren 165

II. Karbozyklische Verbindungen 167

1. Aromatische Verbindungen 167

a) Die unsubstituierten Verbindungen 168

b) Phenole 173

α) Einwertige Phenole 173

β) Mehrwertige Phenole 180

c) Phenoläther 185

d) Säureester der Phenole 192

e) Alkohole 194

f) Aldehyde 195

g) Ketone 197

i) Thiophenole 199

k) Karboxylverbindungen 199

l) Sulfosäuren 208

m) Ester 209

n) Säureamide 213

o) Chinone 216

p) Halogenderivate 223

q) Nitrile 229

r) Nitroverbindungen 231

Digitized by Google

Seite

2. Hydrierte karbozyklische Verbindungen 233
1. Homozyklische Verbindungen 235
a) Einfache Kohlenwasserstoffe 235
b) Zyklische Ketone 237
c) Hydroaromatische Verbindungen (Hydrozyklische, alizyklische Verbindungen) 238
d) Alkylierte hydroaromatische Verbindungen (Terpene) 240
α) Einfache Kohlenwasserstoffe (Terpene im engeren Sinne) . 240
β) Terpenalkohole 243
γ) Terpenketone 247
2. Heterozyklische Verbindungen 267
1. Verbindungen mit Sauerstoff als Ringglied 268
a) Dreigliederige Ringsysteme 268
b) Viergliederige Ringsysteme 268
c) Fünfgliederige Ringsysteme 268
d) Sechsgliederige Ringsysteme (Pyrongruppe) 270
2. Verbindungen mit Schwefel als Ringglied 273

III. Stickstoffhaltige Verbindungen 276
a) Ammoniak und seine alphatischen Derivate 276
b) Arylamine 301
c) Diamine 340
d) Tetramine 348
e) Zyklylalkylamine 350
f) Ammoniumbasen 386
g) Heterozyklische Basen 417

I. Ringsysteme mit einem Stickstoffatom als Ringglied 417
α) Einfache Ringsysteme 417
1. Dreigliederige Ringsysteme 417
2. Viergliederige Ringsysteme 418
3. Fünfgliederige Ringsysteme 418
a) Einfache Basen 418
b) Hydrierte Basen (Zyklische Imine) 422
Azole 426
4. Sechsgliederige Ringsysteme 427
a) Einfache Basen 427
b) Hydrierte Basen (Zyklische Imine) 438
5. Siebengliederige Ringsysteme 456
6. Zyklische Isoxime 456
7. Zusammengesetzte Systeme 464
Oxazine 483
Thiazine 484
β) Di- und Polyzyklische Verbindungen mit je einem Stickstoffatom in einem Ringsystem 485
1. Tropinderivate (Zykloheptane) 485
2. Granataninderivate (Zyklooktane) 532
3. Chinolinderivate 533
4. Isochinolinderivate 556
a) Morphingruppe 556
b) Papaveringruppe 584
c) Berberingruppe 596
Korydalisalkaloide 598

II. Ringsysteme mit zwei Stickstoffatomen im Ring 600
1. Dreigliederiges Ringsystem 600
2. Viergliederiges Ringsystem 601
3. Fünfgliederiges Ringsystem 601
α) Pyrazole 601
a) Pyrazole im engeren Sinne 601
b) Pyrazoline 605

Digitized by Google

Seite

c) Pyrazolone 605
d) Benzopyrazole 621
β) Imidazole 621
4. Sechsgliederige Ringsysteme (Diazine) 629
a) Orthodiazine 629
b) Metadiazine (Pyrimidine) 630
c) Paradiazine (Pyrazine) 631
III. Ringsysteme mit drei Stickstoffatomen im Ring 633
1. Dreigliederiges Ringsystem 633
2. Fünfgliederiges Ringsystem (Triazole) 634
3. Sechsgliederiges Ringsystem (Triazine) 634
IV. Ringsysteme mit vier Stickstoffatomen im Ring 635
1. Fünfgliederiges Ringsystem (Tetrazole) 635
2. Sechsgliederiges Ringsystem (Tetrazine) 635
V. Dizyklische Basen 635
(Imidazol, Pyrimidingruppe [Puringruppe]) 635
h) Hydrazine 655
i) Azoverbindungen 662
k) Diazoverbindungen 664
l) Hydroxylamin 665

IV. Phosphorhaltige Verbindungen 668
V. Arsenhaltige Verbindungen 670
VI. Antimonhaltige Verbindungen 707
VII. Halogenhaltige Verbindungen 715
VIII. Schwefelhaltige Verbindungen 717
IX. Selen- und Tellurhaltige Verbindungen 720
X. Organische Metallverbindungen 724

Anhang. Die Veränderungen der Kohlenstoffverbindungen im Organismus . . . 744
a) Allgemeiner Teil 744
Oxydation 748
Reduktion 750
Hydrolytische Spaltung 751
Dehydrierung 752
Desaminierung 752
Entalkylierung 754
Dekarboxylierung 755
Synthesen 756
a) Paarung mit Schwefelsäure 756
b) Paarung mit Glukuronsäure 757
c) Paarung mit Glykokoll 758
d) Paarung mit Karbaminsäure 759
e) Aminierung 760
f) Sulfhydrierung 760
g) Acetylierung 761
h) Alkylierung 761
i) Paarung mit Cystein 762
b) Spezieller Teil 763
α) Aliphatische Verbindungen 763
β) Aromatische Verbindungen 772
γ) Stickstoffhaltige Verbindungen 790
δ) Metalloidhaltige und metallorganische Verbindungen 804

Nachtrag 806
Autorenverzeichnis 838
Sachregister 849
Sachregister über Veränderungen der Kohlenstoffverbindungen im Organismus 885
Berichtigungen 893

Digitized by Google

Chemie der Pflanzenzelle von **Prof. Dr. Viktor Grafe**, Dozenten an der Akademie für Brauindustrie in Wien.

Geb. Goldmark 19.50, Dollar 4.85

Chemie der Pflanzenstoffe von **Dr. Georg Trier**, Privatdozenten der Eidgen. Technischen Hochschule in Zürich.

Geb. Goldmark 32.40, Dollar 8.—

Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweissstoffe und Lecithine von **Dr. Georg Trier**, Privatdozenten am Eidgen. Polytechnikum in Zürich

Geh. Goldmark 8.40, Dollar 2.—

Die Glykoside. Chemische Monographie der Pflanzenglykoside nebst systematischer Darstellung der künstlichen Glykoside von **Dr. J. J. L. van Rijn**, Direktor der Reichsversuchsstation in Maastricht.

Geb. Goldmark 18.—, Dollar 4,40

Die Gerbstoffe. Botanisch-chemische Monographie der Tannoide von **Dr. J. Dekker**, Direktor des Kolonialmuseums in Haarlem.

Geb. Goldmark 45.—, Dollar 11.—

Analytische Chemie der Pflanzenalkaloide. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Apotheker, Physiologen von **Professor Dr. H. Bauer**

Geb. Goldmark 24.—, Dollar 5.70

Biochemisches Taschenbuch. Ein Hilfsbuch für Biologen, Nahrungsmittel- und Agrikulturchemiker, Pharmazeuten usw. von **Dr. W. Glikin.**

Geb. Goldmark 12.75, Dollar 3.10

Chemie der Fette, Lipoide und Wachsarten von **Dr. W. Glikin.** Mit 101 Textabbild. 2 Bände. Geh. Goldmark 108.—, Dollar 25.70

Erster Band: **Allgemeine, physikalische, physiologische und analytische Chemie der Fette, Lipoide und Wachsarten.**

Zweiter Band: **Beschreibung, Darstellung und Untersuchung der natürlichen Fette, Öle und Wachsarten, sowie der chemisch-technischen Fettprodukte.**

Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glukosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren (l-Arabinose, d-Xylose, l-Rhamnose, Fukose, d-Glukose, d-Mannose, d-Galaktose, d-Fruktose, d-Glukuronsäure, d-Galakturonsäure und Aldehydschleimsäure) nach experimentellen Untersuchungen von **Dr. A. W. van der Haar.** Mit 14 Textfiguren und 10 Tabellen. Geb. Goldmark 16.80, Dollar 3.90

Digitized by Google

Es liegen bereits vor Band 18:

Serie A:

Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren von Prof. Dr. Gustav Hüttig. Mit einer Tafel. (32 S.) 1924 Geheftet 2.80

Über die Bildung von Chinon-imiden und Phenoxazonen aus o-Amino-phenolen von Prof. Dr. K. v. Auwers. (45 S.) 1924 Geheftet 2.80

Über Azo-Indikatoren vom Typus des Methylgelb, Methylorange und Methylrot von A. Thiel, A. Dassler und F. Wülfken. Mit 21 Textfiguren. (120 S.) 1924 Geheftet 8.60

Über die Darstellung von Natriumcyanid aus Luftstickstoff, Soda und Kohle von E. Berl und A. Braune. Mit 5 Textfiguren. (36 S.) 1925 Geheftet 2.40

Theorie der Adsorption von Gasen von E. Jaquet. 56 S. 1925 5.—

Die Chlorknallgasreaktion von Nathaniel Thon. 90 S. 1926 Geheftet 4.—

Serie B:

Luftelektrische Unternehmungen bei Flugzeugaufstiegen von Prof. Dr. A. Wigand. Mit 11 Textfiguren. (52 S.) 1925 Geheftet 4.50

Ionisierungs- und Anregungsspannungen. Von K. T. Compton und F. L. Mohler. Übersetzt von R. Suhrmann. (148 S.) 1925 Geheftet 13.50

Die Reflexion und Brechung des Lichts als Problem der Elektronentheorie von Dr. P. P. Ewald, Prof. d. Physik a. d. techn. Hochschule Stuttgart. Mit 5 Textfiguren. (28 S.) 1925 Geheftet 2.80

Der molekulare Brechungskoeffizient in der Reihe der Polymethylenverbindungen von Prof. Dr. Eisenlohr. (48 S.) 1925 Geheftet 4.20

Serie A u. B:

Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen von Hermann Ulich. Mit 2 Textfiguren. (56 S.) 1926 Geheftet 4.80

Unter der Presse:

Dipl.-Ing. J. Fischer: **Die Zerstäubungserscheinungen bei Metallen unter besonderer Berücksichtigung der mechanisch-thermischen Zerstäubung und der elektrischen Stoßverdampfung.**

Digitized by Google

Soeben erscheint!

Lehrbuch der
Physikalischen Chemie

in elementarer Darstellung. Von **Dr. John Eggert**, a. o. Prof. a. d. Universität Berlin. X u. 538 Seiten. 111 Abbildungen. Groß-Oktav. 1926 Geheftet ℳ 24.—, Ganzleinen ℳ 26.—

Aus dem Vorwort: Das Buch ist vorwiegend für Leser bestimmt, die sich in die Physikalische Chemie einarbeiten und den inneren Zusammenhang ihrer Einzelprobleme kennen lernen wollen; es soll aber auch denjenigen dienen, denen es an Gelegenheit mangelt, die neuere Entwicklung des Gebietes in der speziellen Fachliteratur zu verfolgen. Daher wird lediglich die Kenntnis der Grundbegriffe der Chemie und Physik und im wesentlichen nur die Beherrschung der elementaren Rechenoperationen vorausgesetzt. Durch die Heranziehung zahlreicher Beispiele soll die Aufmerksamkeit des Lesers stets auf das Experiment gerichtet bleiben wegen der entscheidenden Rolle, die es bei der Beurteilung einer Theorie spielt, und um zu zeigen, wie Gesetze und Formeln auf besondere praktische Fälle angewendet werden können.

Aus dem Inhalt: **A. Die Grundlagen der atomistischen Betrachtungsweise:** I. Die klassische Atomtheorie (13 Seiten). II. Die Zustandsgleichung der idealen Gase und der Energieinhalt gasförmiger und fester Körper (50 Seiten). **B. Die Lehre von den Stoffen:** I. Die Atome (59 Seiten). II. Die Molekeln (27 Seiten). III. Die Aggregationen (108 Seiten). **C. Die Lehre von den chemischen Vorgängen:** I. Das chemische Gleichgewicht und das Massenwirkungsgesetz (15 Seiten). II. Die Thermochemie (49 Seiten). III. Elektrochemie (128 Seiten). IV. Chemische Kinetik (28 Seiten). V. Photochemie (41 Seiten).

Im gleichen Verlage erschienen.

Lehrbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. Julius v. Braun. XII u. 508 Seiten mit Register. Groß-Oktav. 1925
Geheftet ℳ 22.—
Ganzleinen ℳ 24.—

Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie. Von Prof. Dr. B. Neumann. 2. neubearb. u. erw. Aufl. X u. 1015 Seiten m. Register. 2 Tafeln. 454 Abb. Groß-Oktav. 1925
Geheftet ℳ 14.—
Ganzleinen ℳ 17.—

Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse und anorganische Präparate. Von Prof. Dr. E. H. Riesenfeld. 6. Aufl. XVIII und 366 Seiten mit Register. 27 Abbildungen. 8°. 1925
Ganzleinen ℳ 7.—

Isotope. Von Prof. Dr. F. W. Aston, Cambridge, Nobelpreisträger für Chemie von 1922. Autorisierte Übertragung ins Deutsche von Dr. Else Norst-Rubinowicz. X u. 163 S. m. Reg. 21 Figuren. 4 Taf. u. ein Bildnis d. Verf. Gr.-Oktav. 1923 Geheftet ℳ 4.—
Halbleinen ℳ 5.—

Prospekte auf Verlangen kostenlos

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG C.1

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 063436528